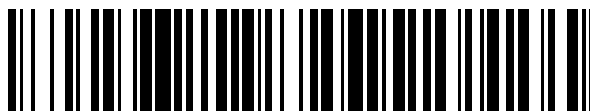


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 130**

51 Int. Cl.:
C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09727271 .0**
96 Fecha de presentación: **05.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2260094**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2010**

54 Título: **USO DE CITRATO COMO ADYUVANTE DE LIMPIEZA PARA SUPERFICIES DURAS.**

30 Prioridad:
04.04.2008 EP 08154049

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.11.2011

73 Titular/es:
Unilever N.V.
Weena 455
3013 AL Rotterdam

72 Inventor/es:
STIRLING, Thomas

74 Agente: **Pérez Barquín, Eliana**

ES 2 369 130 T3

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

DESCRIPCIÓN

Uso de citrato como adyuvante de limpieza para superficies duras

La presente invención se refiere al uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en composiciones de limpieza para la limpieza de superficies duras, para obtener una ventaja de limpieza para la siguiente vez. Además de ello, la invención se refiere a un método para limpiar superficies duras.

Las superficies duras en el hogar o la oficina son limpiadas habitualmente usando composiciones líquidas que comprenden uno o más tensioactivos y, posiblemente, también ajustadores del pH como ácido cítrico o sales de sodio de citrato. Las composiciones de limpieza pueden ser aplicadas en forma líquida (en agua) o sin diluir, en una pulverización o frotadas usando un trapo y cualquier otro modo conveniente. Opcionalmente, la composición de limpieza puede ser aclarada de la superficie después de la limpieza. Sería ventajoso que la superficie dura que va a ser limpiada pudiera ser tratada con un material que ayudara a una supresión más fácil de la suciedad y/o manchas durante una limpieza posterior. Esto se denomina una ventaja de limpieza para la siguiente vez.

Las suciedades en las superficies duras pueden resultar más difíciles de suprimir cuando no son limpiadas pronto después del depósito. Cuando no son prontamente limpiadas, las suciedades pueden resultar más adherentes a las superficies, más viscosas y generalmente más duras y requieren más esfuerzo para la limpieza. Aunque no se desean vinculaciones de carácter teórico, esta supresión más difícil de las suciedades puede surgir de los efectos del secado de las suciedades, de cambios químicos en las suciedades de reacciones de las suciedades con agentes medioambientales como oxígeno, etc. Algunas suciedades son más susceptibles que otras de reacciones y procedimientos de endurecimiento. Las suciedades que comprenden aceites y grasas químicamente insaturadas pueden hacerse muy duras y difíciles de limpiar a lo largo del tiempo, especialmente cuando son expuestas a temperaturas elevadas. Incluso la luz puede provocar que estas suciedades grasas se endurezcan con el tiempo. Además de los factores medioambientales, los procedimientos de endurecimientos de las suciedades pueden ser afectados por la naturaleza y composición de la superficie en la que se coloca la suciedad.

Las composiciones de limpieza de superficies duras pueden ser ácidas o alcalinas. Las composiciones ácidas contienen a menudo ácidos carboxílicos que pueden ser ácidos mono-, di- o poli-carboxílicos, como ácido cítrico, ácido sórbico, ácido acético, ácido fórmico, ácido maleico, ácido adípico, ácido láctico, ácido málico y ácido glicólico. Los productos de limpieza ácidos se usan generalmente para suprimir una suciedad sensible a los ácidos, como las incrustaciones de cal. Para la supresión de una suciedad grasa, se prefieren generalmente composiciones alcalinas.

El documento WO 02/18531 describe un método para limpiar superficies duras, en el que la superficie es tratada con un antioxidante, permitiendo seguidamente que la superficie se ensucie y posteriormente se limpia la superficie. El tratamiento de la superficie con el antioxidante antes del ensuciamiento conduce a una supresión más fácil de la suciedad durante la posterior etapa de limpieza. El antioxidante puede estar presente en una composición de limpieza o en una composición de aclarado que es aplicada después de la limpieza. Se describen además composiciones de limpieza que comprenden antioxidantes, preferentemente a una concentración de 0,1-10% en peso. El ácido tánico se ilustró que no era apreciablemente eficaz. El ácido cítrico puede ser usado como un secuestrante de iones metálicos y, si está presente, lo está en combinación con el antioxidante.

El documento WO 03/072689 A1 describe un método para suprimir una suciedad grasa de una superficie dura, comprendiendo el método las etapas secuenciales de (a) tratar la superficie dura con una composición de limpieza líquida que comprende un antioxidante depurador de radicales y peróxido de hidrógeno; (b) permitir que se deposite la suciedad grasa y (c) limpiar la superficie para suprimir la suciedad grasa. Preferentemente, se usan antioxidantes naturales en este procedimiento. Se describen también composiciones de limpieza de superficies duras líquidas que comprenden un antioxidante depurador de radicales natural, peróxido de hidrógeno y, preferentemente, un tensioactivo. El ácido tánico es el antioxidante más preferido de esta descripción.

El documento WO 2006/108475 A1 describe un método para suprimir suciedad o manchas de una superficie dura, comprendiendo el método las etapas secuenciales de tratar la superficie con un derivado de ácido malónico, permitir que la suciedad o mancha se deposite y limpiar la superficie para suprimir la suciedad o manchas. Se describen también composiciones y usos para dicho método. El método y la composición proporcionan una ventaja de limpieza mejorada en la siguiente vez, permitiendo una supresión más fácil de las manchas y suciedades tras una posterior etapa de limpieza. Se usa ácido cítrico para ajustar el pH.

A pesar de las ventajas, los antioxidantes como los descritos en la técnica anterior adolecen también de desventajas. Cuando el ácido tánico es formulado en composiciones de limpieza líquidas alcalinas, produce soluciones de color amarillo-marrón estéticamente menos agradables y puede conducir a dar un color marrón al cemento en las uniones entre baldosas. Un antioxidante como el ácido malónico necesita concentraciones relativamente elevadas para conseguir una caja de limpieza para la siguiente vez. Además de ello, los consumidores pueden considerar que los residuos de ácido malónico en las superficies duras, por ejemplo, en cocinas y cuartos de baño, puede ser perjudicial y no deseado.

Consecuentemente, es un objeto de la presente invención conseguir la ventaja de limpieza para la siguiente vez sin necesidad de concentraciones elevadas de antioxidantes en las composiciones. Un objetivo adicional es que la composición no contenga compuestos que conduzcan a una coloración no deseada de los materiales a los que se aplica la composición. Todavía, otro objetivo es conseguir una ventaja de limpieza para la siguiente vez sin dejar
5 residuos de compuestos que puedan ser considerados perjudiciales por el consumidor.

Se ha encontrado ahora que el ácido cítrico y los citratos pueden ser usados para facilitar una supresión más fácil de la suciedad de superficies duras, a una concentración sorprendentemente baja. Después de que una superficie ha sido tratada con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico, las suciedades o manchas posteriormente depositadas en la superficie son suprimidas más fácilmente que sin el tratamiento previo. Este efecto se denomina generalmente
10 "ventaja de limpieza para la siguiente vez". Esto es especialmente apreciable en suciedades que experimentan reacciones y procedimientos de endurecimiento. El efecto es apreciablemente experimentado cuando la suciedad comprende inmundicia grasa y/o aceitosa. Esta inmundicia se encuentra a menudo, aunque no exclusivamente, en superficies de cocinas y superficies asociadas con el cocinado.

El ácido cítrico y los citratos son componentes conocidos de composiciones de limpieza de superficies duras. El documento WO 02/18531 describe combinaciones de citrato y antioxidantes como polifenoles, como ácido tánico. Además de ello, es bien conocido que el ácido cítrico y los citratos funcionan como mejoradores de la detergencia y secuestrantes de iones metálicos en composiciones detergentes líquidas como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 02/18531, WO 2006/108475 y JP 2003-183698 A2. El ácido cítrico puede ser usado también para
15 ajustar el pH una composición de limpieza de superficies duras, como se describe en el documento WO 2006/108475. Sin embargo, esta técnica anterior muestra que el uso de ácido cítrico para ajustar el pH no proporciona una ventaja de limpieza para la siguiente vez.

El documento GB 1.235.468 describe un método para inhibir la corrosión de artículos de cobre (cubertería) que comprende poner en contacto el artículo con una solución acuosa que contiene benzotriazol y ácido cítrico o una sal del mismo.

Los documentos WO 96/26257 y WO 96/26260 describen composiciones de limpieza de superficies duras que comprenden tensioactivos no iónicos y catiónicos. Las composiciones son usadas para limpiar la superficie y depositar sobre las mismas una capa de tensioactivo catiónico que ayuda a la liberación de la suciedad posteriormente depositada sobre dicha superficie. Los citratos son citados como ejemplos de mejoradores de la detergencia en estas composiciones.

El documento WO 98/36042 describe productos de limpieza líquidos para superficies duras que comprenden (poli)alcoxileno-glicoles di-rematados en los grupos terminales. Las composiciones proporcionan un rendimiento de limpieza para la siguiente vez sobre superficies duras ensuciadas por diversas suciedades, especialmente suciedades de tipo grasa y/o residuos de alimentos quemados/pegajosos. Las composiciones contienen opcionalmente citratos como mejorador de la detergencia.

El ácido cítrico y los citratos pueden ser usados también para la prevención de la formación de incrustaciones o la supresión de incrustaciones. El documento WO 00/58228 describe composiciones para limpiar la superficie interna de calderas, intercambiadores de calor, que contienen un agente reductor inorgánico, un agente quelante (por ejemplo, ácido cítrico), un tensioactivo y un dispersante. El documento US 6.265.781 B1 describe soluciones para limpiar capas que contienen aluminio pulido, que comprenden un agente inhibidor de la corrosión que puede ser
35 ácido cítrico o una de sus sales. El ácido cítrico puede ser usado también para la prevención de los depósitos de cal en accesorios de aseo mediante la incorporación en bloques de los bordes de los accesorios de aseo (H.G. Hauthal y G. Wagner (eds), "Household cleaning, care and maintenance products", Verlag für Chemische Industrie, 2004).

Los documentos WO 03/070872 y WO 2006/136774 describen composiciones de limpieza de superficies duras que tienen un pH ácido para suprimir espuma de jabón y manchas acuosas. Las composiciones pueden comprender
40 ácido cítrico solo o en combinación con otro ácido. No se describe ninguna ventaja de limpieza para la siguiente vez.

La técnica anterior muestra que el ácido cítrico y sus sales son ingredientes comunes de productos de limpieza doméstica. Sin embargo, ninguna técnica anterior describe el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico para obtener una ventaja de limpieza para la siguiente vez.

Consecuentemente, el primer aspecto, la presente invención proporciona el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico para facilitar la supresión de suciedad, en particular suciedad grasa, de una superficie pura, en el que la superficie es tratada con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico antes del depósito de la suciedad, como se especifica adicionalmente en la reivindicación 1.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un método para suprimir suciedad o manchas de una superficie pura, comprendiendo el método las etapas secuenciales:

a) tratar la superficie con una composición de limpieza que comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 0,05% en peso y 10% en peso;

b) permitir que la suciedad o manchas se depositen y se endurezcan; y

5 c) limpiar la superficie para suprimir la suciedad o manchas, como se especifica adicionalmente en la reivindicación 14.

Descripción detallada

Todos los porcentajes mencionados en la presente memoria descriptiva están en peso, calculados sobre la composición total, salvo que se especifique otra cosa. La abreviatura "% p" se entiende como % en peso de la composición total.

10 Los términos "suciedad" y "mancha", como se usan en la presente memoria descriptiva, comprenden generalmente todos los tipos de suciedades y manchas que se encuentran generalmente en el hogar de origen orgánico o inorgánico, ya sean visibles o invisibles a simple vista, que incluyen residuos sólidos de suciedad y/o con bacterias u otros agentes patógenos. Específicamente el método y las composiciones según la invención pueden ser usados para tratar superficies susceptibles de suciedad y manchas grasas o grasientas, más específicamente las
15 provocadas por una grasa o aceite natural.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la expresión "ácido cítrico y/o sal de ácido cítrico" está previsto que incluya el ácido cítrico y las sales de ácido cítrico o mezclas de estos compuestos. Ejemplos de estos compuestos son, pero sin limitación, citrato de amonio dibásico, citrato de amonio tribásico, hidrogenocitrato de amonio, heptahidrato tribásico de citrato de bario, tetrahidrato tribásico de citrato de calcio, monohidrato de ácido
20 cítrico, sal de trisodio de ácido cítrico, monohidrato tribásico de citrato de hierro (III), trihidrato tribásico de citrato de promotor (I), hidrato de citrato de litio, citrato de litio tribásico, tetrahidrato tribásico de citrato de litio, nonahidrato tribásico de citrato de magnesio, citrato de potasio monobásico, monohidrato tribásico de citrato de potasio, hidrato de citrato de plata, citrato de sodio, sesquihidrato dibásico de citrato de sodio, dihidrato de citrato de sodio, citrato de sodio monobásico, dihidrato tribásico de citrato de sodio, hidrato tribásico de citrato de sodio, dihidrogeno-citrato de
25 sodio, sesquihidrato de hidrogeno-citrato de sodio, dihidrato de citrato de zinc y dihidrato tribásico de citrato de zinc.

El uso y el método según la presente invención son útiles para tratar cualquier superficie doméstica como las que se encuentran en cocinas y cuartos de baño incluidas encimeras de cocinas, ventiladores extractores, baldosas, suelos, baños, accesorios de cuarto de baño, lavabos, duchas, fregaderos, grifos, desagües o superficies de trabajo. Estas superficies pueden estar hechas, por ejemplo, de plásticos, vidrio, esmalte, cerámica, madera (pintada, lacada o
30 tratada de alguna otra forma) o metal (por ejemplo, acero inoxidable o cromo). El uso y el método según la presente invención son especialmente útiles para tratar superficies domésticas en las que las suciedades grasas son especialmente comunes, por ejemplo, superficies de trabajo de cocinas, armarios, encimeras, ventiladores extractores, baldosas o desagües. El uso y el método según la presente invención son especialmente útiles para tratar materiales de superficies domésticas en las que las suciedades grasas son especialmente susceptibles a reacciones y procedimientos de envejecimiento y endurecimiento, por ejemplo, superficies duras en cocinas y superficies asociadas con el cocinado. Ejemplos de superficies de cocinas son ácido inoxidable, cromo, esmalte
35 vítreo, vitrocerámica o baldosas de cerámica.

La presente invención puede suministrar también otras ventajas como una textura (por ejemplo, suavidad) mejorada de la superficie durante y/o después de la limpieza, ventajas olfatorias (por ejemplo, reducción del olor rancio) antes de la limpieza, una menor corrosión de las superficies y menor ruido durante la limpieza. Otros aspectos de la presente invención comprenden el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico para obtener una o más de estas otras ventajas en una operación de limpieza de superficies duras, y/o el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en a fabricación de productos para suministrar una o más de estas otras ventajas. Además de ello, el ácido cítrico y la sal de ácido cítrico y las sales de ácido cítrico no se decoloran, lo que es una ventaja particular, para un
45 método de limpieza según la invención.

Aunque no se desean vinculaciones a ninguna teoría o explicación particular, se cree que el ácido cítrico y/o la sal de ácido cítrico ejerce su efecto depositándose en la superficie mediante una interacción con la superficie y ejerciendo una influencia sobre la suciedad o las manchas posteriormente al depósito sobre la superficie, de forma que se evita que la suciedad o las manchas resulten fuertemente unidas a esa superficie y se evita el endurecimiento y que resulten difíciles de limpiar.
50

Forma de utilización

La invención proporciona el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico para facilitar la supresión de la suciedad, en particular la suciedad grasa, de una superficie dura, en el que la superficie es tratada por ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico antes del depósito de la suciedad. Preferentemente, el ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico son

aplicados a la superficie en forma de una solución, preferentemente una solución acuosa, que posteriormente se deja secar sobre la superficie.

5 Preferentemente, la suciedad o manchas son una suciedad o manchas grasas, o una suciedad o manchas que contienen material graso, que ha experimentado una reacción de endurecimiento. Consecuentemente, en una realización preferida, la invención proporciona el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico para facilitar la supresión de la suciedad, en particular la suciedad grasa, de una superficie dura, en el que la superficie es tratada con ácido cítrico y/o una sal de cítrico antes del depósito y endurecimiento de la suciedad.

10 El ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico se aplican preferentemente a la superficie a la forma de una composición que contiene ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico o por medio de una bayeta impregnada con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico o con una composición que contienen ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico.

Composiciones de tratamiento de superficies duras

El ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico pueden ser empleados según la presente invención en cualquier composición adecuada.

15 La composición debe ser adecuada para depositar un material de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico sobre una superficie dura. El ácido cítrico o una sal de ácido cítrico pueden estar presentes en la composición en cualquier forma adecuada, por ejemplo, en la forma de una solución o dispersión. Excepto cuando se exprese o esté implicado lo contrario, el componente puede estar también en forma sólida, para ser humedecido tras el uso. Sin embargo, en las realizaciones preferidas son líquidos. El término "líquido" incluye solución, dispersión, emulsiones, geles, pastas y similares. En forma líquida, tienen preferentemente un pH entre 2 y 13.

20 Las composiciones líquidas adecuadas incluyen soluciones, dispersiones o emulsiones en un vehículo líquido, que puede ser un disolvente orgánico o agua o una combinación de los mismos. Preferentemente, el disolvente es predominantemente (es decir, 50% o más agua). Las composiciones pueden ser usadas solamente para depositar ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico o pueden tener funciones adicionales como la limpieza.

25 El primer aspecto de la invención proporciona el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en una composición que comprende un tensioactivo detergente a una concentración entre 0,01 y 50% en peso y ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 0,05% en peso y 10% en peso, preferentemente entre 0,05 y 5% en peso, más preferentemente entre 0,05 y 2% en peso.

30 Si dicha composición líquida va a ser aplicada en el método según la invención, y se va a aplicar una etapa de aclarado después de tratar la superficie con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico, entonces la cantidad necesaria de ácido cítrico y/o sal de ácido cítrico será relativamente elevada en comparación con una composición que vaya a ser usada en el método según la invención sin una etapa de aclarado. Debe ser depositada una cantidad suficiente de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico sobre la superficie dura antes del depósito de la suciedad, con el fin de obtener la ventaja de limpieza para la siguiente vez. Si se aplica una etapa de aclarado, entonces se usa normalmente agua como el medio del aclarado.

35 Consecuentemente, en una realización preferida la invención proporciona el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico, en el que el ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico están comprendidos en una composición a una concentración entre 0,05% en peso y 2% en peso y en el que no se aplica ninguna etapa de aclarado después de que la superficie ha sido tratada con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico. Más preferentemente dicha composición comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración de 0,05% en peso y 1% en peso.

40 En otra realización preferida, la invención proporciona el uso del ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico, en el que el ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico están comprendidos en una composición a una concentración entre 0,25% en peso y 10% en peso y en el que se aplica una etapa de aclarado después de que la superficie ha sido tratada con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico y antes del depósito de la suciedad. Más preferentemente, dicha composición comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 1% en peso y 10% en peso.

45 Cuando se usan ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en esta composición, la composición puede ser aplicada por cualquier medio adecuado en forma diluida o concentrada. Por ejemplo, puede ser vertida o pulverizada sobre la superficie desde un recipiente o desde un pote de aerosol o desde un aplicador mediante pistola de pulverización. Alternativamente, puede ser aplicada usando un trapo, bayeta u otro aplicador que haya sido humedecido con la composición.

Dichas composiciones pueden incluir ingredientes bien conocidos para ser usados en composiciones de limpieza de superficies duras. La invención proporciona el uso del ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en una composición

que comprende un tensioactivo detergente a una concentración entre 0,01 y 50% en peso y ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 0,05% en peso y 10% en peso. Estas composiciones comprenden opcionalmente otros componentes de limpieza de superficies duras.

5 Es especialmente preferido que la composición sea un "líquido". Las composiciones pueden ser diluidas en agua o pueden tener una viscosidad de al menos 50 mPa.s medida como una velocidad de cizallamiento de 25 s^{-1} a temperatura ambiente (usando un viscosímetro Haeke Model RT20) pero preferentemente de no más de 5.000 mPa.s. La composición líquida viscosa puede estar en la forma de un líquido viscoso por sí mismo, o un gel, espuma, crema o pasta. La viscosidad puede ser debida a uno o más de otros componentes en el sistema, por ejemplo, un "espesante polímero externo", que puede ser un polímero sintético, por ejemplo, del tipo policarboxilato, como Cerbopol®, o una goma de polisacárido natural como goma de xantano o goma guar. Alternativamente, puede ser usado un sistema de "estructuración interna", empleando uno o más tensioactivos y, opcionalmente, un electrolito, para crear una fase cristalina ordenada o líquida en la composición. Estas diversas técnicas para aumentar la viscosidad son todas bien conocidas por los expertos en la técnica.

15 Las espumas y cremas son suministradas normalmente a partir de un proveedor que gasifique o airee el producto que es suministrado a partir del mismo.

Tensioactivos

20 La invención proporciona el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en una composición que comprende un tensioactivo detergente a una concentración entre 0,01 y 50% en peso. Dicho tensioactivo (componentes activos detergentes) se escogen generalmente entre componentes activos detergentes tanto aniónicos como no iónicos. La composición puede comprender adicionalmente tensioactivos catiónicos, anfóteros y de iones híbridos. En las composiciones que contienen tensioactivos de la presente invención, La cantidad total de tensioactivo que va a ser empleado será de 0,01 a 50%. Preferentemente, la cantidad es al menos 0,01%, más preferentemente al menos 0,5%, todavía más preferentemente al menos 1%. La cantidad máxima es habitualmente de 30% o menos, preferentemente no más de 20% o incluso a un valor de 10% o por debajo.

25 Si dicha composición líquida va a ser aplicada en el método de uso según la invención, y no será aplicable ninguna etapa de aclarado después de tratar la superficie con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico, entonces la cantidad necesaria de tensioactivo ventajosamente puede ser relativamente baja en comparación con una composición que vaya a ser usada en el método según la invención con una etapa de aclarado. Estas composiciones líquidas con cantidades relativamente inferiores de tensioactivo pueden proporcionar un mejor rendimiento de residuos y resultados finales, sin deteriorar la ventaja de limpieza para la siguiente vez. Estos residuos son tensioactivo y otros componentes solubles de la composición de limpieza.

30 Los tensioactivos aniónicos sintéticos (no jabonosos) adecuados son sales solubles en agua de mono-ésteres orgánicos de ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos que tienen en la estructura molecular un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que contiene de 6 a 22 átomos de carbono en la parte alquílica.

35 Ejemplos de estos tensioactivos aniónicos son las sales solubles en agua de:

- sulfatos de alcoholes (primarios) de cadena larga (por ejemplo, 6-22 átomos de C) (en lo sucesivo denominados PAS), especialmente los obtenidos sulfonando los alcoholes grasos producido reduciendo los glicéridos de aceite de sebo o coco;
- alquil-benceno-sulfonatos, como aquellos en los que el grupo alquilo contiene de 6 a 20 átomos de carbono;
- alcanosulfonatos secundarios;
- y sus mezclas.

También son adecuadas las sales de:

- 45 • alquigliceril-éter-sulfatos, especialmente los de éteres de alcoholes grasos derivados de aceite de sebo y coco;
- sulfatos de monoglicéridos de ácidos grasos;
- sulfatos de alcoholes alifáticos etoxilados que contienen 1-12 grupos etilenoxi;
- alquilfenol-etilenoxi-éter-sulfatos con 1 a 8 unidades etilenoxi por molécula y en los que los grupos alquilo

contienen de 4 a 14 átomos de carbono;

- el producto de reacción de ácidos grasos esterificados con ácido isetiónico y neutralizados con un álcali,

y sus mezclas.

5 Los tensioactivos aniónicos sintéticos solubles en agua preferidos son las sales de metales alcalinos (como sodio y potasio) y metales alcalinotérreos (como calcio y magnesio) de alquil-bencenosulfonatos y mezclas con olefinosulfonatos y alquil-sulfatos y los sulfatos de monoglicéridos de ácidos grasos.

10 Los tensioactivos aniónicos más preferidos son alquil-sulfonatos aromáticos como alquilbenceno-sulfonatos que contienen de 6 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo en una cadena lineal o ramificada, de los que son ejemplos particulares las sales de sodio de alquilbenceno-sulfonatos o de alquil-tolueno-, xileno- o feno-sulfonatos, alquilnaftaleno-sulfonatos, diamilnaftaleno-sulfonato de amonio y dinonil-naftaleno-sulfonato de sodio.

Si el tensioactivo aniónico sintético va a ser empleado, la cantidad presente en las composiciones de la invención será generalmente de al menos 0,1%, preferentemente al menos 0,5%, más preferentemente al menos 1,0%, pero no más de 20%, preferentemente como máximo 15%, más preferentemente como máximo 10%.

15 Una clase adecuada de tensioactivos no iónicos puede ser ampliamente descrita como compuestos producidos mediante la condensación de óxidos de alquilenos simples, que son de naturaleza hidrófila, con un compuesto hidrófobo alquil-aromático que tenga un átomo de hidrógeno reactivo. La longitud de la cadena hidrófila o de polioxialquilo que está unida a cualquier grupo hidrófobo particular puede ser fácilmente ajustada para producir un compuesto que tenga el equilibrio deseado entre elementos hidrófilos e hidrófobos. Esto hace posible la elección de tensioactivos iónicos con un HLB (balance hidrófilo-lipófilo) correcto. Ejemplos particulares incluyen:

- 20
- los productos de condensación de alcoholes alifáticos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono en una configuración de cadena lineal o ramificada con óxido de etileno, como condensados de alcohol de coco/óxido de etileno que tiene de 2 moles de óxido de etileno por mol de alcohol de coco;
 - condensados de alquilfenoles que tienen grupos alquilo C6-C15 con 5 a 25 moles de óxido de etileno por mol de alquilfenol;
- 25
- condensados de un producto de reacción de etileno-diamina y óxido de propileno con óxido de etileno, conteniendo los condensados de 40 a 80% de grupos etienoxi en peso y teniendo un peso molecular de 5.000 a 11.000.

Otras clases de tensioactivos no iónicos son:

- 30
- alquil-polglicósidos, que son productos de condensación de alcoholes alifáticos de cadena larga y sacáridos;
 - óxidos de aminas terciarias de estructura $R^1R^2R^3N-O$, en la que R^1 es un grupo alquilo de 8 a 20 átomos de carbono y R^2 y R^3 son cada uno grupos alquilo o hidroxialquilo de 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo, óxido de dimetildodecilamina;
- 35
- óxidos de fosfinas terciarias de estructura $R^1R^2R^3P-O$, en la que R^1 es un grupo alquilo de 8 a 20 átomos de carbono y R^2 y R^3 son cada uno grupos alquilo o hidroxialquilo de 1 a 3 átomos de carbono, por ejemplo, óxido de dimetil-dodecilsfosfina;
 - dialquil-sulfóxidos de estructura $R^1R^2R^3S=O$, en la que R^1 es un grupo alquilo de 10 a 18 átomos de carbono y R^2 es metilo o etilo, por ejemplo, tetradecil-sulfóxido de metilo; y
 - alquilolamidas de ácidos grasos, como las etanolamidas;
- 40
- condensados de óxidos de alquilenos de alquilolamidas de ácidos grasos;
 - alquil-mercaptanos.

45 En una realización preferida, la invención proporciona el uso de un ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en una composición en la que el tensioactivo no iónico está presente a una concentración de menos de 25% en peso. La concentración de tensioactivo no iónico que va a ser empleado en dicha composición de limpieza de la invención será preferentemente de al menos 0,1%, más preferentemente al menos 0,5%, lo más preferentemente al menos 1%. La cantidad es adecuadamente como máximo 20%, preferentemente no más de 15% y, lo más

preferentemente, no más de 10%.

5 Las composiciones pueden contener cantidades de tensioactivos tanto aniónicos como no iónicos, teniendo en cuenta el nivel de electrolito, si está presente, con el fin de proporcionar una composición detergente líquida estructurada, es decir, una que sea "auto-espesada". Por tanto, a pesar de la presencia del disolvente orgánico, se pueden preparar composiciones de limpieza líquidas espesadas sin necesidad de emplear ningún agente espesante adicional y que, no obstante tienen una larga vida en almacenamiento sobre un amplio intervalo de temperaturas.

10 La relación en peso de tensioactivo aniónico a tensioactivo no iónico puede variar, teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, y dependerá de su naturaleza, pero en una realización preferida, el primer aspecto de la invención proporciona el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en una composición en la que el tensioactivo detergente comprende tensioactivos aniónicos y no iónicos en una relación entre 20:1 y 1:10, más preferentemente de 15:1 a 1:5 e idealmente por encima de 10:1 a 1:2.

15 Según una realización que ilustra cualquier aspecto de la invención, las composiciones pueden comprender de 0,05% a 10% en peso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico, de 0% a 20%, preferentemente de 0,5% a 10% en peso de una sal de tensioactivo de sulfato o sulfonato aniónico sintético soluble en agua, que contiene un radical alquilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono en la molécula y de 0,5 a 10% en peso de un tensioactivo aniónico etoxilado derivado de la condensación de un alcohol alifático que tiene de 8 a 22 átomos de carbono en la molécula con óxido de etileno, de forma que el condensado tiene de 2 a 15 moles de óxido de etileno por mol de alcohol alifático, siendo el resto otros ingredientes opcionales y agua.

20 Es posible también de forma opcional incluir tensioactivos anfóteros, catiónicos o de iones híbridos en dichas composiciones.

Los tensioactivos anfóteros adecuados son derivados de aminas alifáticas secundarias y terciarias que contienen un grupo alquilo de 8 a 20 átomos de carbono y un grupo alifático sustituido con un grupo aniónico sulbilizante en agua, por ejemplo 3-dodecilamino-propionato de sodio, 3-dodecilaminopropano-sulfonato de sodio y N-2-hidroxi-dodecil-N-metilaurato de sodio.

25 Ejemplos de tensioactivos catiónicos adecuados se pueden encontrar entre las sales de amonio cuaternario que tienen uno o dos grupos alquilo o aralquilo de 8 a 20 átomos de carbono y dos o tres grupos alifáticos pequeños (por ejemplo, metilo), por ejemplo, cloruro de cetiltrimetilamonio.

30 Un grupo específico de tensioactivo son las aminas terciarias obtenidas mediante condensación de óxido de etileno y/o propileno con aminas alifáticas de cadena larga. Los compuestos se comportan como tensioactivos no iónicos en un medio alcalino y como los tensioactivos catiónicos en medio ácido.

35 Ejemplos de tensioactivos de iones híbridos adecuados se pueden encontrar entre los derivados de compuestos alifáticos de amonio cuaternario, sulfonio y fosfonio que tienen un grupo alifático de 8 a 18 átomos de carbono y un grupo alifático sustituido con un grupo aniónico solubilizante en agua, por ejemplo, betaína y derivados de betaína como alquil-betaína, en particular alquil C₂-C₁₆-betaína, 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio)-propano-1-sulfonato-betaína, 3-(dodecilmetil-sulfonio)-propano-1-sulfonato-betaína, 3-(cetilmetilfosfonio)-propano-1-sulfonato-betaína y N,N-dimetil-N-dodecil-lisina. Otras betaínas bien conocidas son las alquilamidopropilbetaínas, por ejemplo, aquellas en las que el grupo alquilamido es un derivado de ácidos grasos de aceite de coco.

40 Otros ejemplos de tensioactivos adecuados son los compuestos comúnmente usados como agentes tensioactivos proporcionados en los siguientes libros de textos: "Surface Active Agents" Vol.1, de Schwartz & Perry, Interscience 1949; "Surface Active Agents" Vol.2 de Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958; la actual edición de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicado por Manufacturing Confectioners Company; "Tenside-Taschenbuch", H. Sta che, 2nd Edn., Carl Hauser Verlag, 1981.

pH

45 El primer aspecto, la invención proporciona el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico para facilitar la supresión de suciedad, en particular suciedad grasa, de una superficie dura, en el que el ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico están comprendidos en una composición que tiene un pH por encima de 6,5, preferentemente no más de 12,5, más preferentemente no más de 12. Las composiciones destinadas a limpiar superficies duras de cocinas pueden tener ventajosamente un pH en el intervalo alcalino, mientras que los productos de limpieza de cuartos de baño tienen preferentemente un pH en el intervalo ácido. Preferentemente, la composición tiene un pH entre 8,5 y 50 12, más preferentemente entre 10 y 11,5. Adecuadamente, la composición tiene un pH entre 6,5 y 12,5, más adecuadamente entre 7 y 11 y, lo más adecuadamente entre 8 y 9,5.

El pH de la solución puede ser ajustado con ácidos o bases orgánicos o inorgánicos. Las bases inorgánicas preferidas son preferentemente hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, amoníaco, carbonatos o bicarbonatos. El

metal alcalino es preferentemente sodio o potasio y el metal alcalinotérreo es preferentemente calcio o magnesio. Las bases orgánicas son preferentemente aminas, alcanolaminas y otros compuestos aminados adecuados. Los ácidos inorgánicos pueden incluir ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico y los ácidos orgánicos pueden incluir ácido acético o ácido fórmico así como mezclas de ácidos dicarboxílicos como Radimix (marca registrada, Radici Group) y Sokalan DCS (marca registrada, BASF).

Otros ingredientes opcionales

Las composiciones según la presente invención pueden incluir abrasivos. Sin embargo, estos generalmente no son preferidos ya que los abrasivos tienden a deteriorar o suprimir la capa fina de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico que ha sido depositada sobre la superficie. En una realización preferida, la composición según la presente invención no contiene ningún abrasivo. Las composiciones pueden contener otros ingredientes que ayuden a su rendimiento de limpieza. Por ejemplo, pueden contener mejoradores de la detergencia y mezclas de mejoradores de la detergencia en una cantidad hasta 25%, en particular cuando la composición contiene 1 o más tensioactivos aniónicos. Algunos de los mejoradores de la detergencia pueden funcionar adicionalmente como abrasivos si están presentes en una cantidad en exceso de su solubilidad en agua. Si está presente, el mejorador de la detergencia formará preferentemente al menos un 0,1% de la composición. Los mejoradores de la detergencia inorgánicos y orgánicos adecuados son bien conocidos por los expertos en la técnica.

Un ingrediente opcional adicional para las composiciones según la invención es un material regulador de la formación de espuma, que puede ser empleado en composiciones que tienen tendencia a producir espumas excesivas en el uso. Ejemplos del mismo son ácidos grasos o sus sales (jabones), isoparafinas, aceites de silicona y sus combinaciones.

Los jabones son sales de ácidos grasos e incluyen jabones de metales alcalinos como las sales de sodio, potasio y amonio de ácidos grasos que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 24 átomos de carbono y, preferentemente, de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Son particularmente útiles las sales de sodio y potasio y mono-, di- y tri-etanolamina de las mezclas de ácidos grasos derivados de aceite de palma, aceite de coco y aceite de cacahuete triturado. Cuando se emplea, la cantidad de ácido graso o jabón puede formar al menos un 0,005%, preferentemente 0,1% a 2% en peso de la composición.

Cuando está presente un co-disolvente de hidrocarburo a un nivel suficientemente elevado, esto puede proporcionar por sí mismo parte o la totalidad de la actividad antiespumante necesaria.

Las composiciones pueden contener también, además de los ingredientes ya mencionados, otros diversos ingredientes opcionales como colorantes, blanqueadores, abrillantadores ópticos, agentes suspensores de la suciedad, enzimas, detergentes, agentes blanqueantes compatibles (particularmente compuestos de peróxidos y compuestos que liberan cloro activo), agentes controladores del gel, estabilizadores adicionales de congelación-descongelación, bactericidas, conservantes (por ejemplo, 1,2-bencisotiazolin-3-ona), hidrotropos y perfumes.

En una realización preferida, la composición de la presente invención no comprende ácido tánico ni derivados de ácido tánico como ácido gálico y/o galato de propilo. Se encontró que cuando el ácido tánico se formula en composiciones de limpieza líquidas alcalinas, produce soluciones de color amarillo-marrón que son estéticamente menos agradables y puede conducir a otorgar un color marrón al cemento en las juntas entre baldosas.

En otra realización preferida, la composición de la presente invención no comprende ácido malónico. Un antioxidante como el ácido malónico necesita concentraciones relativamente elevadas para conseguir la ventaja de limpieza para la siguiente vez. Además de ello, los consumidores pueden considerar que los residuos de ácido malónico en las superficies duras, por ejemplo, en la cocina y cuarto de baño, son perjudiciales y no deseados.

Todavía, en otra realización preferida, la composición de la presente invención no comprende ácido fórmico. El ácido fórmico tiene un olor punzante y los residuos o superficies duras no son estéticamente deseables.

Polímeros

En una realización preferida, el primer aspecto de la invención proporciona el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en una composición en el que la composición comprende adicionalmente un polímero y en el que la relación de polímero a ácido cítrico y/o sal de ácido cítrico (en peso) está en el intervalo de 0,1:1 a 2:1. En particular, se prefieren polímeros que ayuden a la unión del ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a la superficie y que, por tanto, proporcionen una resistencia adicional al aclarado, si se aplica una etapa de aclarado después de tratar la superficie con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en el método según la invención. Los polímeros preferidos son polímeros no iónicos y aniónicos.

Relación de polímero a ácido cítrico y/o sal de ácido cítrico

Para unas ventajas óptimas, la relación de polímero a ácido cítrico y/o sal de ácido cítrico (en peso) debe estar en el intervalo de 0,1:1 a 2:1, preferentemente en el intervalo de 0,2:1 a 1:1, lo más preferentemente en el intervalo de 0,3:1 a 0,8:1.

- 5 Los polímeros preferidos son los polímeros que tienen un peso molecular medio por encima de 4.000 daltones. Más preferentemente, el peso molecular es de al menos 10.000 D, incluso más preferentemente por encima de 100.000 D o incluso por encima de 1.000.000 D. Los polímeros tienen normalmente un peso molecular por debajo de 5.000.000 daltones, preferentemente por debajo de 4.000.000 D.

Los polímeros adecuados son solubles en agua o dispersables en agua, preferentemente solubles en agua.

Polímero no iónico

- 10 El polímero no iónico puede ser escogido entre polímeros no iónicos basados en celulosa como celulosas, alquilcelulosas, hidroxialquilcelulosas, éteres de celulosa, ésteres de celulosa y amidas de celulosa como metilcelulosa, etilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa. Son también adecuados otros polímeros de polisacáridos, como almidones y almidones modificados y dextrinas, como maltodextrina.

- 15 Además de ello, el polímero no iónico puede ser escogido entre polímeros sintéticos como poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidonas, polialquilenglicoles como polietilenglicol, poli(óxidos de alquileo), poliamidas, poli(acrilamidas), polivinil-éteres como polimetilvinil-éter, poli(acetatos de vinilo) y sus copolímeros.

- 20 Los poli(ácidos acrílicos) poli(ácidos metacrílicos) y sus homólogos, y otros ácidos policarboxílicos, pueden ser usados también en composiciones en las que los polímeros se comportan como polímeros no iónicos. Estas composiciones son normalmente composiciones ácidas con valores del pH por debajo de aproximadamente 4.

Lo más preferentemente, el polímero no iónico se selecciona entre polivinilpirrolidona (PVP), poli(alcohol vinílico) (PVA) y sus combinaciones. La PVP incluye productos de polimerización de vinil-pirrolidona sustituidos y sin sustituir.

- 25 Preferentemente, estas composiciones comprenden al menos 0,1%, más preferentemente al menos 0,2% en peso de polímero no iónico y como máximo 10%, preferentemente como máximo 5%, más preferentemente como máximo 2%.

Polímero aniónico

- 30 Los polímeros aniónicos preferidos son polímeros aniónicos solubles en agua. Los polímeros adecuados son principalmente polímeros sintéticos, pero también pueden ser usados naturales o derivados de fuentes naturales. Los polímeros adecuados incluyen poli(ácidos acrílicos) y poli(ácidos metacrílicos) y sus homólogos, otros ácidos policarboxílicos, poliaminoácidos o péptidos, polianhídridos, poli(ácidos estirenosulfónicos), poli(ácidos vinilsulfónicos) y sus copolímeros, así como sus copolímeros con monómeros y polímeros no iónicos. Pueden ser también adecuadas gomas naturales como xantano, algarrobo y carragenano y derivados de celulosa como carboximetil celulosa.

- 35 Como se mencionan en la presente memoria descriptiva, algunos polímeros aniónicos se pueden comportar como polímero no iónicos a valores ácidos del pH.

Si están presentes polímeros aniónicos, las composiciones comprenden preferentemente al menos 0,1%, más preferentemente 0,2% en peso de polímero aniónico y como máximo 10%, preferentemente como máximo 5%, más preferentemente como máximo 2%.

40 Suministradores de líquidos

- 45 Las composiciones líquidas pueden ser almacenadas y suministradas por cualquier medio adecuado, pero son particularmente preferidos los aplicadores por pulverización. Los dispositivos de suministro de bombas (bombas de pulverización o que no son de pulverización) y los aplicadores por vertido (botellas, etc.) también son posibles. Por tanto, en una realización preferida, el primer aspecto de la invención proporciona el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en una composición, en el que la composición que comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico está incluida en un depósito en un recipiente, en el que el recipiente comprende adicionalmente dispositivos de suministro por pulverización para ayudar a suministrar la composición en forma de una pulverización. El dispositivo de suministro por pulverización es preferentemente un pulverizador mediante percutor, pero puede ser

cualquier medio mecánico para proyectar el líquido en forma de pulverización o aerosol.

Bayetas

5 Las bayetas pueden ser impregnadas con ácido cítrico puro y/o una sal de ácido cítrico con una composición que contenga ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico. El material puede ser impregnado en forma seca o, más preferentemente, húmeda (es decir, en forma de un líquido diluido o viscoso). Las bayetas adecuadas incluyen trapos tejidos o no tejidos, esponjas naturales o sintéticas o láminas esponjosas, materiales de enjuague y similares.

En una realización preferida, la invención proporciona el uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en la que una bayeta es impregnada con una composición que comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico. La composición puede ser cualquier composición que sea preferida en cualquier otro lugar en esta memoria descriptiva.

10 Método de la invención

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para suprimir suciedad o manchas de una superficie dura, comprendiendo el método las etapas secuenciales:

- a) tratar la superficie con una composición que comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 0,05% p y 10% p;
- 15 b) permitir que se depositen y endurezcan la suciedad o las manchas; y
- c) limpiar la superficie para suprimir la suciedad o manchas, como se especifica adicionalmente en la reivindicación 14.

20 Preferentemente, la suciedad o manchas es una suciedad o mancha grasa, o una suciedad o mancha que contiene un material grasoso, que ha experimentado una reacción de endurecimiento. La suciedad o mancha experimenta reacciones y procedimientos de endurecimiento después de haberse depositado sobre la superficie, y por ello requiere más esfuerzo y limpieza. Aunque no se desean vinculaciones de carácter teórico, el endurecimiento puede surgir de los efectos del secado de las suciedades, de cambios químicos en las suciedades, de reacciones de las suciedades con agente medioambientales como el oxígeno, etc. Algunas suciedades son más susceptibles que otras a las reacciones y procedimientos de endurecimiento. Las suciedades que comprenden o contienen aceites y 25 grasas químicamente insaturados pueden hacerse muy duros y difíciles de limpiar a lo largo del tiempo, especialmente cuando son expuestos a temperaturas elevadas. Incluso la luz puede provocar que estas suciedades grasas se endurezcan a lo largo del tiempo. Además de los factores medioambientales, los procedimientos de endurecimiento de las suciedades pueden verse afectados por la naturaleza y la composición de la superficie en la que está ubicada la suciedad.

30 La etapa (c) del método se efectúa ventajosamente usando una composición de limpieza de superficies duras que comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico nuevamente, de forma que la suciedad o la mancha es suprimida y es aplicado nuevo ácido cítrico y/o sal de ácido cítrico, constituyendo efectivamente la etapa (a) de un procedimiento posterior según el segundo aspecto de la invención.

35 Si se aplica una etapa de aclarado después de tratar la superficie con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico según el método de la invención, la cantidad necesaria de ácido cítrico y/o sal de ácido cítrico en la composición será mayor que cuando no se aplica ninguna etapa de aclarado después de tratar la superficie con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico. Consecuentemente, en una realización preferida del segundo aspecto, la invención proporciona un método para suprimir suciedad o manchas de una superficie dura, en el que dicha composición comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 0,05% en peso y 2% en peso y en el que no se aplica 40 ninguna etapa de aclarado después de tratar la superficie con dicha composición. Más preferentemente, dicha composición comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 0,05% en peso y 1% en peso.

45 En otra realización preferida del segundo aspecto, la invención proporciona un método para suprimir suciedad o manchas de una superficie dura, en el que la composición comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 0,25% en peso y 10% en peso y en el que se aplica una etapa de aclarado después de tratar la superficie con dicha composición. Más preferentemente, dicha composición comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 1% en peso y 10% en peso.

Uso de citrato como adyuvante de limpieza para superficies duras

Ejemplos

Los ejemplos no limitativos siguientes ilustran adicionalmente la presente invención.

Ejemplo 1

Método para valorar la contribución de diversos agentes complejantes para hacer más fácil la limpieza de suciedad de aceite de ricino deshidratado (DHCO)

5 Las etapas básicas en la metodología son:

- Limpieza previa de la superficie de la pieza de ensayo
- Tratamiento de la superficie con solución del ensayo
- Aplicación de una película de suciedad de DHCO sobre la superficie tratada
- Tratamiento con calor de la superficie para inducir el endurecimiento oxidativo de la suciedad de DHCO

10 • Limpieza de la superficie ensuciada bajo condiciones de frotamiento estándar usando un aparato para ensayar la abrasión

- Expresión de los resultados de la limpieza (% de supresión de la suciedad) basados en un análisis gravimétrico de la superficie ensuciada frente a la limpiada

Superficie de ensayo

15 Se evaluaron tratamientos en piezas de 10,0 x, 10,0 cm de acero inoxidable cepillado de calidad 304. Las piezas estaban sin usar previamente y se limpian previamente antes de ser usadas.

Limpieza previa de superficies de ensayo de acero inoxidable

20 Se empapan piezas de ensayo durante al menos 1 hora en hidróxido de potasio al ~17% en peso en 50/50% en peso de destilados metilados acuosos para suprimir cualquier contaminación superficial del procedimiento de tratamiento de metales, que puede ejercer una influencia humedeciendo la superficie media del tratamiento de ensayo o suciedad de DHCO. Después de empapar, las superficies se aclaran a fondo en agua corriente y se permite que se sequen de forma natural al aire, almacenadas verticalmente.

Soluciones de ensayo – Ejemplo 1

25 Los agentes del ensayo se examinan en las siguientes siete soluciones de base de detergentes simples. Las soluciones A, B y C son según la invención y las soluciones D, E, F y G son soluciones comparativas.

Tabla 1: Formulaciones del Ejemplo 1

	A (comp.)	B (comp.)	C (comp.)	D (comp.)	E (comp.)	F (comp.)	G (comp.)
Tensioactivo no iónico Neodol 91-8 (Shell Chemicals) [% p]	5	5	5	5	5	5	5
Ácido cítrico [% p]	0,2	0,5	0,8	0	0	0	0
Monohidrato de malonato de disodio [% p]	0	0	0	0,2	0,5	0,8	0
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

ES 2 369 130 T3

pH de la solución*	10	10	10	10	10	10	10
concentración molar correspondiente de aditivo [moles/l]	0,010	0,026	0,041	0,012	0,030	0,048	0

*Ajustado con hidróxido de sodio o ácido clorhídrico

Tratamiento de superficies

5 La baldosa de acero inoxidable es previamente pesada (hasta 4 valores decimales). Un área de 5,0 x 5,0 cm en el centro de la superficie de acero inoxidable es marcada mediante un cuadrado de cinta adhesiva de enmascaramiento. Se aplican 0,01 ml de solución del ensayo al área central de 25 cm² de superficie y se distribuye uniformemente sobre el área usando un extensor de vidrio. El tratamiento se deja secar de forma natural.

Ensuciamiento de superficies

10 Se aplican 0,040 gramos (+/- 4mg) de DHCO (John L Seaton & CO, Humberstone, Reino Unido) al área marcada central de la superficie tratada y se distribuye en el área de 25 cm² usando un extensor para estos fines, para producir una película uniforme de aceite. La plantilla de cinta de enmascaramiento se retira cuidadosamente y se vuelve a pesar la baldosa ensuciada.

Endurecimiento oxidativo de suciedad de DHCO

15 Para estimular el endurecimiento oxidativo que puede experimentar un aceite insaturado en una encimera de cocina, las superficies de ensayo se calientan en una estufa a 100°C durante 60 minutos. Las superficies de ensayo se dejan enfriar y equilibrar durante al menos 1 hora. La superficie de ensayo se vuelve a pesar y se calcula el peso de aceite envejecido ($W_{inicial}$).

Limpieza

20 La limpieza se lleva a cabo en un aparato de ensayo de la abrasión Martindale (SDL International) una figura de Lissajous completa (16 ciclos) usando un círculo de 1,5 cm de diámetro de un año de limpieza no tejido ("Ballerina", Unilever) unido a la cabeza de limpieza. Cada figura Lissajous completa, se limpia una vez la superficie entera de la baldosa. El cabezal tiene un peso total de 994 gramos, aplicando una fuerza limpiadora de aproximadamente 560 gramos/cm² a la superficie de ensayo ensuciada. La limpieza se lleva a cabo usando una base detergente simple (5,0% de Neodol 91-8, ajustado a pH 10).

25 La baldosa ensuciada se fija centralmente en la hondonada de la muestra del dispositivo de ensayo de abrasión y se introducen 20,0 gramos de producto de limpieza. Inmediatamente, se afianza el cabezal de limpieza en su sitio y se hace mencionar el aparato del dispositivo de ensayo de abrasión durante una Figura de Lissajous completa. La baldosa limpiada se retira y se aclara para dejarla libre de producto de limpieza y cualquier suciedad dispersa bajo un grifo de agua. La superficie se deja secar, se almacena verticalmente y seguidamente se vuelve a pesar. Se calcula el peso de cualquier suciedad de DHCO restante (W_{final}).

30 Cálculo de resultados

El rendimiento limpiador se expresa como % de supresión de suciedad, derivada de los pesos de las baldosas en las diferentes fases en el método:

$$\text{Supresión de suciedad (\%)} = \frac{W_{inicial} - W_{final}}{W_{inicial}} \cdot 100\%$$

en la cual $W_{inicial}$ = peso de DHCO inicial, antes de limpiar

35 W_{final} = peso de DHCO residual, después de limpiar

Resultados de limpieza- Ejemplo 1

Los resultados de limpieza de las siete soluciones de ensayo son los siguientes. Las soluciones A, B y C son según

ES 2 369 130 T3

la invención y las soluciones D, F y G, son soluciones comparativas.

Tabla 2: Resultados de limpieza del Ejemplo 1

	A (comp.)	B (comp.)	C (comp.)	D (comp.)	E (comp.)	F (comp.)	G (comp.)
Supresión de suciedad [%]	95,4	99,2	95,8	24,6	74,6	79,1	1,0

- 5 Ya a una concentración de 0,2% en peso en la composición de limpieza, el ácido cítrico exhibe una fuerte ventaja de limpieza para la siguiente vez.

Ejemplo 2

Se llevó a cabo un ensayo adicional según los mismos procedimientos detallados para el Ejemplo 1.

Soluciones de Ensayo- Ejemplo 2

- 10 Los agentes de ensayo se examinan en las siete siguientes soluciones detergentes simples. Las soluciones M y N son según la invención y las soluciones H, I, J, K y L, son soluciones comparativas.

Tabla 3: Formulaciones del Ejemplo 2

	H (comp.)	I (comp.)	J (comp.)	K (comp.)	L (comp.)	M (comp.)	N (comp.)
Tensioactivo no iónico Neodol 91-8 (Shell Chemicals) [% p]	5	5	5	5	5	0	0
Tensioactivo aniónico Empicol LX28 (Hunstman) [% p]	0	0	0	0	0	5	5
Ácido cítrico [% p]	0	0	0	0,5	0,8	0,2	0,5
Ácido malónico [% p]	0,5	0,8	0	0	0	0	0
Agua	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
pH de la solución *	4	4	4	4	4	10	10

* Ajustado con hidróxido de sodio o ácido clorhídrico

Resultados de limpieza – Ejemplo 2

- 15 Los resultados de limpieza de las siete soluciones del ensayo son los siguientes. Las soluciones K, L, M y N son según la invención y las soluciones H, I y J son soluciones comparativas.

Tabla 4: Resultados de limpieza del Ejemplo 2

	H (comp.)	I (comp.)	J (comp.)	K (comp.)	L (comp.)	M (comp.)	N (comp.)
Supresión de suciedad [%]	14,3	50,0	0	65,9	83,6	82,4	97,2

Para las soluciones del ensayo H-L, se lleva a cabo una limpieza usando el aparato de ensayo de la abrasión

Martindale usando una base de detergente de tensioactivo no iónico simple (5,0% de Neodol 91-8, ajustado a pH 4). Para las soluciones M y N, la limpieza se lleva a cabo usando una base de tensioactivo aniónico (5,0% de Empico/LX28, ajustado a pH 10).

- 5 El ácido cítrico exhibe una ventaja de limpieza para la siguiente vez más fuerte que el ácido malónico del material de la técnica anterior. Esta ventaja de limpieza para la siguiente vez del ácido cítrico es suministrada en soluciones de detergentes aniónicos.

Ejemplo 3

- 10 Se examina el efecto de aclarar una superficie tratada con solución del ensayo antes de ensuciarla con suciedad de DHCO tras una ventaja de limpieza para la siguiente vez. Se usa un protocolo de aplicación con bayeta para simular la práctica común del consumidor para limpiar una superficie con un baño de aclarado con agua después de limpiar con una solución detergente.

Aparte de la introducción de un protocolo de aclarado con bayeta, este ensayo se llevó a cabo según los mismos procedimientos detallados para el ejemplo 1.

Soluciones de ensayo- Ejemplo 3

- 15 Se examinan agentes de ensayo en las cuatro siguientes soluciones de bases de detergentes simples. Las soluciones O, P, Q son según la invención y la solución R es una solución comparativa.

Tabla 5: Formulaciones del Ejemplo 3

	O	P	Q	R (Comp.)
Tensioactivo no iónico Neodol 91-8 (Shell Chemicals) [% p]	5	5	5	5
Ácido cítrico [% p]	0,8	2	5	0
Agua	hasta 100%	hasta 100%	hasta 100%	hasta 100%
pH de la solución *	10	10	10	10

* Ajustado con hidróxido de sodio o ácido clorhídrico

Aclarado con bayeta de las superficies

- 20 La baldosa de acero inoxidable es tratada con solución del ensayo según el procedimiento indicado para el Ejemplo 1. El tratamiento se deja secar durante 30 segundos. La superficie tratada es sometida a un protocolo estándar de aplicación con bayeta con un trapo de limpieza no tejido con agua desmineralizada (5,0 x 5,0 cm de área de trapo "bayerina" (Unilever), con un contenido de 3 gramos de agua por gramo de trapo). El área tratada de superficie recibe dos pasadas del trapo, la segunda pasada a ángulos rectos respecto al primero. La superficie limpiada con bayeta se deja secar de forma natural antes de ensuciar con DHCO según el procedimiento del ejemplo 1. Este protocolo de limpieza con bayeta simula un régimen de aclarado con bayeta usado con muchos consumidores cuando limpian superficies domésticas.
- 25

Resultados de limpiezas – Ejemplo 3

- 30 Los resultados de limpieza de las cuatro soluciones de ensayo son los siguientes: Las soluciones O, P y Q son según la invención y la solución R es una solución comparativa.

Tabla 6: Resultados de limpieza del ejemplo 3

	O	P	Q	R (Comp.)
Supresión de suciedad [%]	32,3	49,4	61,9	0

Para las soluciones de ensayo O-R, se lleva a cabo una limpieza usando el aparato de ensayo de la abrasión Martindale usando una base de detergente de tensioactivo no iónico simple (5,0 % de Neodol 91-8, ajustado a pH 10).

ES 2 369 130 T3

Aunque la ventaja de limpieza para la siguiente vez de ácido cítrico se reduce por el aclarado, se suministra todavía un efecto útil.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico en una composición que comprende un tensioactivo detergente a una concentración entre 0,01 y 50% en peso y ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 0,05% en peso y 10% en peso, en el que la composición tiene un pH por encima de 6,5, para facilitar la supresión de suciedad, en particular suciedad grasa, de una superficie dura, en el que la superficie es tratada con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico antes del depósito de la suciedad.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico y está presente a una concentración de menos de 25% en peso.
- 10 3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la composición comprende adicionalmente un polímero y en el que la relación (en peso) de polímero a ácido cítrico y/o sal de ácido de cítrico está en el intervalo de 0,1:1 a 2:1.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico está comprendido en una composición que no comprende ácido malónico.
- 15 5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico está comprendido en una composición que no comprende ácido tánico o un derivado del mismo.
6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico está comprendido en una composición que no comprende un compuesto abrasivo.
- 20 7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico está comprendido en una composición a una concentración entre 0,05% en peso y 2% en peso y en el que no se aplica ninguna etapa de aclarado después de que la superficie ha sido tratada con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico.
8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el ácido cítrico y/una sal de ácido cítrico está comprendido en una composición a una concentración entre 0,25% en peso y 10% en peso y en el que se aplica una etapa de aclarado después de que la superficie ha sido tratada con ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico y antes del depósito de la suciedad.
- 25 9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que una composición que comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico está comprendida en un depósito en un recipiente, en el que el recipiente comprende adicionalmente un dispositivo de suministro por pulverización para suministrar dicha composición en forma de una pulverización.
- 30 10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que un bayeta es impregnada con una composición que comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico.
11. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, para limpiar superficies duras en cocinas y superficies asociadas con el cocinado.
12. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para limpiar superficies de cocinas hechas de acero inoxidable, cromo, esmalte vítreo, vitrocerámica o baldosa de cerámica.
- 35 13. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, para facilitar la supresión de suciedad grasa.
14. Un método para suprimir suciedad o manchas de una superficie dura, comprendiendo el método las etapas secuenciales:
- 40 a) tratar la superficie con una composición que comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 0,05% en peso y 10% en peso, un tensioactivo detergente a una concentración entre 0,01 y 50% en peso y que tiene un pH por encima de 6,5;
- b) permitir que la suciedad o la mancha se deposite y endurezca; y
- c) limpiar la superficie para suprimir la suciedad o manchas.
- 45 15. Un método según la reivindicación 14, en el que la composición comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 0,05% en peso y 2% en peso y en el que no se aplica ninguna etapa de aclarado después de tratar la superficie con dicha composición.

16. Un método según la reivindicación 14, en el que la composición comprende ácido cítrico y/o una sal de ácido cítrico a una concentración entre 0,25% en peso y 10% en peso, y en el que se aplica una etapa de aclarado después de tratar la superficie con dicha composición.
- 5 17. Un método según las reivindicaciones 14 a 16, en el que la composición no comprende ácido tánico o un derivado del mismo.
18. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que la composición no comprende ácido malónico.
19. Un método según las reivindicaciones 14 a 18, en el que la composición no comprende un compuesto abrasivo.
- 10 20. Un método según las reivindicaciones 14 a 19, en el que la suciedad o mancha es una suciedad o mancha grasa.