

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 514 522**

51 Int. Cl.:

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 7/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009** **E 09179649 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014** **EP 2336282**

54 Título: **Composición limpiadora de superficies duras ácida líquida**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2014

73 Titular/es:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US

72 Inventor/es:

CERMENATI, LAURA;
VERSTRAETEN, WILLIAM y
CRETIENEAU, LUCIE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 514 522 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

Composición limpiadora de superficies duras ácida líquida

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a composiciones líquidas para limpiar una diversidad de superficies duras tales como las superficies duras encontradas en un hogar, tal como baños, inodoros, garajes, caminos de entrada para coches, sótanos, jardines, cocinas, etc. Más específicamente, las composiciones de la presente invención proporcionan una buena capacidad de eliminación de depósitos calcáreos (es decir, eliminación de depósitos calcáreos puros y/o suciedad que contiene depósitos calcáreos) aunque no se consideran corrosivas.

Antecedentes de la invención

- 10 Se han descrito en la técnica composiciones líquidas para la limpieza de superficies duras. La mayor parte de los objetivos para tales composiciones han sido proporcionar capacidades de limpieza destacadas en una diversidad de manchas y superficies y, más particularmente, proporcionar una capacidad mejorada para la eliminación de depósitos calcáreos.

- 15 De hecho, un tipo de manchas que se producen con frecuencia en las superficies duras que se encuentran en baños, inodoros, garajes, caminos de entrada para coches, sótanos, jardines, cocinas, etc., son los depósitos calcáreos. Los depósitos calcáreos se forman debido a que el agua corriente contiene una cierta cantidad de iones disueltos que, cuando se evapora el agua, se pueden depositar como sales, p. ej., carbonato cálcico, sobre las superficies duras que están con frecuencia en contacto con agua. Los depósitos calcáreos visibles confieren un aspecto poco estético a las superficies. La formación de depósitos calcáreos y el fenómeno de la deposición resulta
20 aún más problemático en aquellos lugares donde el agua es particularmente dura. Además, los depósitos calcáreos tienden a combinarse con otro tipo de suciedades, tales como espuma de jabón o grasa, y pueden dar lugar a la formación de mezclas de depósitos calcáreos y suciedad (suciedad que contiene depósitos calcáreos). La eliminación de depósitos calcáreos y de suciedad que contiene depósitos calcáreos se menciona de forma general en la presente memoria como “eliminación de depósitos calcáreos” o “eliminación de depósitos calcáreos”.

- 25 Se conoce el uso de composiciones ácidas para limpiar superficies duras y que tales formulaciones muestran una buena capacidad limpiadora global y una buena capacidad de eliminación de depósitos calcáreos. De hecho, por ejemplo, en WO 2004/018599 se describen composiciones limpiadoras ácidas para superficies duras que comprenden un ácido o una mezcla de los mismos. Entre los ácidos adecuados en composiciones limpiadoras para superficies duras, el ácido fórmico y el ácido cítrico se han identificado como ácidos adecuados que proporcionan
30 buena capacidad de eliminación de depósitos calcáreos.

En particular, en WO 2009/024743 se refiere a una composición limpiadora para superficies duras que comprende un constituyente de ácido orgánico seleccionado de ácido fórmico, ácido cítrico y ácido oxálico.

- 35 Sin embargo, existen algunas limitaciones respecto a la comodidad de uso de las composiciones ácidas utilizadas como limpiador de superficies duras. En particular, se ha descubierto que las composiciones limpiadoras para superficies duras a su pH no tamponado que comprenden ácido cítrico y ácido fórmico, se consideran corrosivas.

- 40 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición limpiadora ácida líquida para superficies duras que proporcione buena capacidad de eliminación de depósitos calcáreos a la vez que no es corrosiva. En particular, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición limpiadora líquida para superficies duras que comprende ácido fórmico y ácido cítrico que proporcione una capacidad de eliminación de depósitos calcáreos aceptable, especialmente cuando se la compara con otras composiciones que tiene un pH similar como se reivindica en la presente memoria que comprende ácido fórmico o ácido cítrico por sí misma, u otras composiciones (que tienen niveles similares de acidez libre) que tienen un menor pH como se reivindica en la presente memoria y que comprende ácido fórmico o ácido cítrico en combinación con otro ácido (tal como ácido sulfúrico) a la vez que no es corrosiva.

- 45 Se ha descubierto que el objetivo anterior se puede conseguir mediante la composición según la presente invención.

Es una ventaja de las composiciones según la presente invención el hecho de que pueden utilizarse para limpiar superficies duras hechas de diferentes materiales como baldosas de cerámica vidriadas y no vidriadas, esmalte, acero inoxidable, Inox®, Formica®, vinilo, vinilo sin cera, linóleo, melamina, vidrio o plástico.

Técnica anterior

- 50 En WO 2004/018599 se describen composiciones limpiadoras ácidas para superficies duras que comprenden un ácido o una mezcla de los mismos.

En EP-A-0 666 306 y EP-A-0 666 305 se describen composiciones líquidas adecuadas para eliminar depósitos calcáreos de superficies duras que comprenden ácido maleico junto con un segundo ácido.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición limpiadora para superficies duras ácida líquida según la reivindicación 1.

5 La presente invención también abarca un proceso para limpiar una superficie dura o un objeto, preferiblemente eliminando depósitos calcáreos de dicha superficie dura o de dicho objeto, que comprende las etapas de: aplicar una composición limpiadora de superficies duras ácida líquida según la presente invención sobre dicha superficie dura o dicho objeto; dejar actuar dicha composición sobre dicha superficie dura o dicho objeto; de forma opcional frotar dicha superficie dura u objeto, y después aclarar dicha superficie dura o dicho objeto.

La presente invención abarca además el uso, según la reivindicación 14.

10 Descripción detallada de la invenciónLa composición limpiadora de superficies duras ácida líquida

Las composiciones según la presente invención están diseñadas como composiciones limpiadoras de superficies duras.

15 Las composiciones según la presente invención son composiciones líquidas, (incluyendo geles) en vez de ser un sólido o un gas.

Las composiciones limpiadoras de superficies duras ácidas líquidas según la presente invención son preferiblemente composiciones acuosas. Por tanto, pueden comprender de 70% a 99%, preferiblemente de 75% a 95% y más preferiblemente de 80% a 95%, en peso de la composición total de agua.

20 Las composiciones de la presente invención son ácidas y tienen un pH de 2,1 a 2,4, aún más preferiblemente de 2,2 a 2,4.

Preferiblemente, el pH de las composiciones limpiadoras de la presente memoria, medido a 25 °C, es al menos con preferencia creciente en el orden dado de 2,1 ó 2,2. El pH de las composiciones limpiadoras de la presente memoria, medido a 25 °C, es a lo sumo con preferencia creciente en el orden dado de 2,4 ó 2,3.

25 Las composiciones de la presente invención pueden comprender un material alcalino. De hecho, un material alcalino puede estar presente para ajustar el pH y/o mantener el pH de las composiciones según la presente invención. Son ejemplos de materiales alcalinos hidróxido sódico, hidróxido de potasio y/o hidróxido de litio, y/o los óxidos de metales alcalinos tales como el óxido de sodio y/o potasio o mezclas de los mismos y/o monoetanolamina y/o trietanolamina. Otras bases adecuadas incluyen amoniaco, carbonato de amonio, base de colina, etc. Preferiblemente, la fuente de alcalinidad es hidróxido sódico o hidróxido de potasio, preferiblemente hidróxido sódico.

30 La cantidad de material alcalino es de preferiblemente 0,01% a 3% en peso de la composición.

A pesar de la presencia del material alcalino, si existe, las composiciones de la presente invención seguirían siendo composiciones ácidas.

35 En una realización preferida según la presente invención las composiciones de la presente invención tienen una viscosidad acuosa. La expresión “viscosidad acuosa” significa en la presente memoria una viscosidad próxima a la del agua. Preferiblemente, las composiciones limpiadoras de superficies duras ácidas líquidas de la presente memoria tienen una viscosidad de 50 cps a 60 rpm, más preferiblemente de 0 cps a 30 cps, aún más preferiblemente de 0 cps a 20 cps y con máxima preferencia de 0 cps a 10 cps, a 60 rpm¹ y 20 °C medida con un viscosímetro Brookfield digital modelo DV II, con vástago 2.

40 En otra realización preferida según la presente invención las composiciones de la presente invención son composiciones espesadas. De esta forma, las composiciones limpiadoras de superficies duras ácidas líquidas de la presente memoria preferiblemente tienen una viscosidad de 50 cps a 5000 cps a 20 s⁻¹, más preferiblemente de 50 cps a 2000 cps, aún más preferiblemente de 50 cps a 1000 cps y con máxima preferencia de 50 cps a 500 cps, a 20 s⁻¹ y 20 °C medida con un reómetro modelo AR 1000 (comercializado por TA Instruments) con un vástago cónico de 4 cm de acero inoxidable y un ángulo de 2° (incremento lineal de 0,1 a 100 s⁻¹ en como máx. 8 minutos). Preferiblemente, las composiciones espesadas según esta realización específica son composiciones de reducción de la viscosidad por cizallamiento. Las composiciones limpiadoras de superficies duras ácidas líquidas espesadas de la presente invención preferiblemente comprenden un espesante, más preferiblemente un polímero polisacárido (como se describe en la presente memoria más adelante) como espesante, aún más preferiblemente un espesante de polímero polisacárido tipo goma y con máxima preferencia goma xantana.

Ácido fórmico

Las composiciones según la presente invención comprenden ácido fórmico.

Se ha descubierto que el ácido fórmico proporciona una excelente capacidad de eliminación de depósitos calcáreos.

El ácido fórmico está comercializado por Aldrich.

Las composiciones de la presente invención comprenden de 0,5% a 4%, más preferiblemente de 1% a 3%, en peso de la composición total de ácido fórmico.

5 Ácido cítrico

Las composiciones según la presente invención comprenden ácido cítrico.

El ácido cítrico adecuado está comercializado por Aldrich, ICI o BASF.

Las composiciones de la presente invención comprenden de 1% a 10%, más preferiblemente de 1,5% a 8%, con máxima preferencia de 1,5% a 5% en peso de la composición total de ácido cítrico.

10 El Solicitante ha descubierto inesperadamente que usando una composición que contiene ácido fórmico y ácido cítrico que tiene un pH por encima de 2,0, la composición ácida proporciona una buena capacidad limpiadora a la vez que no es corrosiva. De hecho, una composición similar que tiene un pH por debajo de 2,0 (es decir, no tamponada o no suficientemente tamponada) será corrosiva. De hecho, la combinación de ácidos junto con el pH seleccionado proporciona una combinación óptima de eliminación de depósitos calcáreos y se consigue la no
15 corrosividad.

Por "corrosivo" se entiende en la presente memoria que la composición tiene que etiquetarse como corrosiva mediante un texto y/o pictogramas apropiados según la Directiva 1999/45/EC del Parlamento Europeo y del Consejo del 31 de mayo de 1999 respecto a la aproximación de las leyes, regulaciones y provisiones administrativas de los Estados Miembro respecto a la clasificación, envasado y etiquetado de preparaciones peligrosas. Por "no corrosivo" o "no considerado corrosivo" o similares se entiende en la presente memoria que la composición no tiene que etiquetarse como corrosiva mediante un texto y/o pictogramas apropiados según la Directiva anterior.
20

De hecho, se ha descubierto que las composiciones limpiadoras ácidas líquidas acuosas que comprenden ácido fórmico y ácido cítrico y que tienen un pH por encima de 2,0 (preferiblemente 2,01-3,6), proporcionan una capacidad de eliminación de depósitos calcáreos similar o incluso mejorada (es decir, capacidad limpiadora de depósitos calcáreos y capacidad limpiadora de suciedad que contiene depósitos calcáreos), si se compara con la capacidad de eliminación de depósitos calcáreos obtenida por una composición similar que tiene un pH similar como se reivindica en la presente memoria pero que comprende ácido fórmico o ácido cítrico por sí misma, u otras composiciones que tienen un pH menor como se reivindica en la presente memoria y que comprenden ácido fórmico o ácido cítrico en combinación con otro ácido (tal como ácido sulfúrico), a niveles comparables de acidez libre.
25

30 Adicionalmente, las composiciones limpiadoras ácidas líquidas acuosas que tienen un pH por encima de 2,0 y que comprenden ácido fórmico y ácido cítrico como se reivindica en la presente memoria, no se consideran corrosivas.

La presente invención abarca también el uso, en una composición limpiadora para superficies duras ácida líquida, de ácido fórmico, ácido cítrico y un material alcalino, a un pH por encima de 2,0, para proporcionar capacidad de eliminación de depósitos calcáreos, a la vez que no es corrosiva.

35 En otra realización preferida, la presente invención se refiere al uso anteriormente descrito, en donde la buena capacidad de eliminación de depósitos calcáreos se consigue cuando dicha composición se aplica sobre dicha superficie dura u objeto, dicha composición se deja actuar sobre dicha superficie dura u objeto, preferiblemente con o sin acción de limpieza y/o agitación mecánica, y después se aclara dicha superficie dura u objeto.

40 En el uso según la presente invención, dicha composición se deja actuar sobre dicha superficie dura u objeto, preferiblemente durante una cantidad eficaz de tiempo, más preferiblemente durante un período comprendido entre 1 y 10 minutos y con máxima preferencia durante un período comprendido entre 2 y 4 minutos.

Ingredientes opcionales

Las composiciones según la presente invención pueden comprender diferentes ingredientes opcionales dependiendo de la ventaja técnica que se pretenda obtener y de la superficie tratada.

45 Los ingredientes opcionales adecuados para su uso en la presente memoria incluyen otros ácidos, preferiblemente ácido acético y/o ácido oxálico y/o ácido láctico, agentes quelantes, tensioactivos no iónicos y/o tensioactivos aniónicos, homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona, polímeros polisacáridos, inactivadores de radicales, perfumes, polímeros modificadores de la superficie que no sean homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona ni polímeros polisacáridos, disolventes, otros tensioactivos, aditivos reforzantes de la detergencia, tampones, bactericidas, hidrótrofos, colorantes, estabilizantes, blanqueadores, activadores del blanqueado, reguladores de las jabonaduras como ácidos grasos, enzimas, suspensores de suciedad, abrillantadores, agentes antipolvo,
50 dispersantes, pigmentos y tintes.

Ácido láctico

Como un ingrediente preferido, pero opcional, las composiciones de la presente memoria comprenden ácido láctico.

Se ha descubierto que la presencia de ácido láctico proporciona, de forma adicional, ventajas antimicrobianas / desinfectantes a las composiciones según la presente invención.

- 5 El ácido láctico está comercializado por Aldrich o Purac.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender de 0,1% a 1%, preferiblemente de 0,1% a 0,75% en peso de la composición de ácido láctico.

Ácido acético

Como un ingrediente preferido, pero opcional, las composiciones de la presente memoria comprenden ácido acético.

- 10 El ácido acético adecuado está comercializado por Aldrich, ICI o BASF.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender de 0,1% a 1%, preferiblemente de 0,1% a 0,75% en peso de la composición de ácido acético.

Ácido oxálico

Las composiciones de la presente invención comprenden ácido oxálico.

- 15 El ácido oxálico adecuado es comercializado por Aldrich o Clariant.

Las composiciones de la presente invención comprenden de 0,1% a 1%, preferiblemente de 0,1% a 0,75% en peso de la composición de ácido oxálico.

Agente quelante

- 20 Las composiciones de la presente invención pueden comprender un agente quelante o mezclas de los mismos, como un ingrediente opcional preferido. Los agentes quelantes pueden ser incorporados en las composiciones de la presente invención en cantidades que oscilan de 0% a 10%, preferiblemente 0,01% a 5,0% y más preferiblemente 0,05% a 1%, en peso de la composición total.

- 25 Entre los agentes quelantes de tipo fosfonato adecuados para su uso en la presente invención pueden incluirse etano-1-hidroxi-difosfonatos (HEDP) de metales alcalinos, compuestos de alquilen-poli(alquilen fosfonato) así como compuestos de aminofosfonato, incluidos ácido amino-aminotri(metilenfosfónico) (ATMP), nitrilo-trimetilen-fosfonatos (NTP), etilen-diamino-tetra-metilen-fosfonatos y dietilen-triamino-pentametilen-fosfonatos (DTPMP). Los compuestos de tipo fosfonato pueden estar presentes en su forma ácida o como sales de diferentes cationes en alguna o todas sus funciones ácidas.

- 30 Los agentes quelantes preferidos para ser utilizados en la presente invención son dietilen-triamino-pentametilen-fosfonato (DTPMP) y etano 1-hidroxi-difosfonato (HEDP). En una realización particularmente preferida de la presente invención, el agente quelante seleccionado es el etano 1-hidroxi-difosfonato (HEDP). Estos agentes quelantes de tipo fosfonato son comercializados por Monsanto con el nombre registrado DEQUEST®.

- 35 También pueden ser útiles en las composiciones de la presente memoria los agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos. Véase la patente US-3.812.044, concedida el 21 de mayo de 1974 a Connor y col. Los compuestos preferidos de este tipo en forma ácida son los dihidroxisulfobencenos, tales como el 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

- 40 Un agente quelante biodegradable preferido para su uso en la presente invención es el ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico, o las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, de amonio o de amonio sustituido o mezclas de los mismos. Los ácidos etilen-diamino-N,N'-disuccínicos, particularmente los isómeros (S,S) se han descrito ampliamente en la patente US-4.704.233, concedida el 3 de noviembre de 1987 a Hartman y Perkins. Los ácidos etilendiamino-N,N'-disuccínicos son comercializados, por ejemplo, bajo la marca ssEDDS® por Palmer Research Laboratories.

- 45 Entre los aminocarboxilatos adecuados para su uso en la presente invención se incluyen etilendiamino-tetraacetatos, dietilen-triamino-pentaacetatos (DTPA), N- hidroxietil-etilen-diamino-triacetatos, nitrilotriacetatos, etilendiamino-tetrapropionatos, trietilentetraamino-hexaacetatos, etanol-diglicinas, ácido propilendiamino-tetracético (PDTA) y ácido metil-glicin diacético (MGDA), ambos en su forma ácida, o en su forma de sal de metal alcalino, de amonio o de amonio sustituido. Los aminocarboxilatos particularmente adecuados de uso en la presente memoria son el ácido dietilen triamino penta acético, el ácido propilen diamino tetraacético (PDTA), comercializado, por ejemplo, por BASF con el nombre registrado Trilon FS®, y el ácido metil glicino diacético (MGDA).
- 50

Otros agentes quelantes de tipo carboxilato que pueden utilizarse en la presente invención son ácido salicílico, ácido aspártico, ácido glutámico, glicina, ácido malónico, o mezclas de los mismos.

5 Se ha descubierto de forma sorprendente que la adición de un agente quelante, preferiblemente HEDP, a la composición de la presente invención proporciona una inesperada mejora en términos de eliminación de depósitos calcáreos.

Tensioactivo no iónico y/o aniónico

10 Las composiciones de la presente invención pueden comprender preferiblemente un tensioactivo no iónico, o una mezcla de los mismos y/o un tensioactivo aniónico o una mezcla de los mismos como ingredientes opcionales preferidos. En una realización muy preferida, las composiciones según la presente invención, comprenden una mezcla de un tensioactivo no iónico, o una mezcla de los mismos y un tensioactivo aniónico o una mezcla de los mismos. De hecho, se ha descubierto de forma sorprendente que tal mezcla contribuye a la capacidad de eliminación de depósitos calcáreos y espuma de jabón grasienta de las composiciones en la presente memoria.

Tensioactivo no iónico

15 Las composiciones de la presente invención pueden preferiblemente comprender un tensioactivo no iónico, o una mezcla del mismo. Esta clase de tensioactivos pueden ser deseables ya que también mejoran la capacidad limpiadora de las composiciones limpiadoras de superficies duras de la presente invención. Se ha descubierto, en particular, que los tensioactivos no iónicos contribuyen en gran medida a conseguir una capacidad muy mejorada sobre la eliminación de espuma de jabón grasienta, observándose especialmente esta ventaja a un pH por encima de 3,0.

20 Las composiciones según la presente invención pueden comprender hasta 15%, preferiblemente de 0,1% a 15%, más preferiblemente de 1% a 10%, incluso más preferiblemente de 1% a 5% y con máxima preferencia de 1% a 3%, en peso de la composición total de un tensioactivo no iónico o una mezcla del mismo.

25 Los tensioactivos no iónicos adecuados para su uso en la presente invención son tensioactivos no iónicos de tipo alcohol alcoxilado que pueden ser fácilmente fabricados mediante procesos de condensación bien conocidos en la técnica. Sin embargo, existe en el mercado una gran variedad de estos alcoholes alcoxilados, particularmente alcoholes etoxilados y/o propoxilados, convenientes. Existen catálogos de tensioactivos con numerosos tensioactivos, incluidos los tensioactivos no iónicos.

30 Por tanto, los alcoholes alcoxilados preferidos para su uso en la presente invención son tensioactivos no iónicos según la fórmula RO(E)e(P)pH, donde R es una cadena hidrocarbonada de 2 a 24 átomo de carbono, E es óxido de etileno y P es óxido de propileno, y donde e y p, que representan el grado medio de etoxilación y propoxilación, respectivamente, son de 0 a 24 (siendo la suma de e + p al menos 1). Preferiblemente, el resto hidrófobo del compuesto no iónico puede ser un alcohol primario o secundario, lineal o ramificado que tiene de 8 a 24 átomos de carbono.

35 Los tensioactivos no iónicos preferidos para usar en las composiciones según la invención son los productos de condensación de óxido de etileno y/o de óxido de propileno con alcoholes que tienen una cadena alquílica lineal o ramificada con de 6 a 22 átomos de carbono, en donde el grado de alcoxilación (etoxilación y/o propoxilación) es de 1 a 15, preferiblemente de 5 a 12. Tales tensioactivos no iónicos adecuados son comercializados por Shell, por ejemplo, con el nombre registrado Neodol® o por BASF con el nombre registrado Lutensol®.

Tensioactivo aniónico

40 Las composiciones de la presente invención pueden comprender preferiblemente un tensioactivo aniónico, o una mezcla de los mismos.

Las composiciones según la presente invención pueden comprender hasta 15% en peso de la composición total de un tensioactivo aniónico o una mezcla de los mismos, preferiblemente de 0,1% a 15%, más preferiblemente de 1% a 10%, incluso más preferiblemente de 1% a 5%, y con máxima preferencia de 1% a 3%.

45 Los tensioactivos aniónicos pueden ser incluidos en la presente invención ya que mejoran las ventajas de limpieza de las composiciones limpiadoras de superficies duras de la presente invención. De hecho, la presencia de un tensioactivo aniónico mejora la capacidad de limpieza de la espuma de jabón grasienta en las composiciones de la presente invención. Más generalmente, la presencia de un tensioactivo aniónico en las composiciones ácidas líquidas según la presente invención permite reducir la tensión superficial y mejorar la humectabilidad de la superficie a tratar con las composiciones ácidas líquidas de la presente invención. Además, el tensioactivo aniónico, o una mezcla del mismo, ayuda a disolver la suciedad en las composiciones de la presente invención.

50 Los tensioactivos aniónicos adecuados para su uso en la presente memoria son todos los comúnmente conocidos por el experto en la técnica. Preferiblemente, los tensioactivos aniónicos para su uso en la presente invención incluyen alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos o mezclas de los mismos.

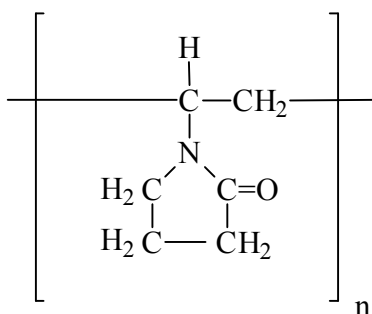
Los alquilsulfonatos lineales particularmente adecuados incluyen sulfonatos C8 como Witconate® NAS 8, comercializado por Witco.

5 Otros tensioactivos aniónicos útiles en la presente memoria incluyen sales (incluidas, por ejemplo, sales de sodio, potasio, amonio y amonio sustituido tales como sales de mono-, di- y trietanolamina) de jabón, alquilsulfatos, alquilarilsulfatos, sulfatos alquilalcoxilados, olefinsulfonatos C8-C24, ácidos policarboxílicos sulfonados preparados mediante sulfonación del producto pirolizado de citratos de metales alcalinotérreos, p. ej., como se describe en la descripción de patente GB-1.082.179; éster alquilsulfonatos como metil éster sulfonatos C14-16; glicerol sulfonatos de acilo, fosfatos de alquilo, isetonatos tales como isetonatos de acilo, tauratos de N-acilo, succinamatos de alquilo, acilsarcosinatos, sulfatos de alquilpolisacárido tales como los sulfatos de alquilpoliglucósido (los compuestos no iónicos no sulfatados descritos a continuación), carboxilatos de alquilo polietoxilados tales como los de fórmula RO(CH₂CH₂O)_kCH₂COO-M⁺ en donde R es un alquilo C8-C22, k es un número entero de 0 a 10, y M es un catión formado de sales solubles. También son adecuados ácidos resínicos y ácidos resínicos hidrogenados presentes en o derivados de aceite de coníferas. Otros ejemplos se encuentran en "Surface Active Agents and Detergents" (vol. I y II por Schwartz, Perry y Berch). Una diversidad de tensioactivos de este tipo se describe generalmente también en la patente US-3.929.678, concedida el 30 de diciembre de 1975 a Laughlin y col. en la columna 23, línea 58 hasta la columna 29, línea 23.

Homopolímero o copolímero de vinilpirrolidona

20 Las composiciones de la presente invención pueden opcionalmente comprender un homopolímero o copolímero de vinilpirrolidona, o una mezcla de los mismos. De forma típica, las composiciones de la presente invención pueden comprender de 0,01% a 5%, más preferiblemente de 0,05% a 3% y con máxima preferencia de 0,05% a 1%, en peso de la composición total de un homopolímero o copolímero de vinilpirrolidona, o una mezcla de los mismos.

Los homopolímeros de vinilpirrolidona adecuados para su uso en la presente invención son homopolímeros de N-vinilpirrolidona que tienen el siguiente monómero repetitivo:



25 en donde n (grado de polimerización) es un número entero de 10 a 1.000.000, preferiblemente de 20 a 100.000 y más preferiblemente de 20 a 10.000.

30 Por tanto, los homopolímeros de vinilpirrolidona ("PVP") adecuados para su uso en la presente invención tienen un peso molecular promedio de 1000 a 100.000.000, preferiblemente de 2000 a 10.000.000, más preferiblemente de 5000 a 1.000.000 y con máxima preferencia de 50.000 a 500.000.

35 Los homopolímeros de vinilpirrolidona adecuados son comercializados por ISP Corporation, New York, NY y Montreal, Canadá con los nombres PVP K-15® (peso molecular de viscosidad de 10.000), PVP K-30® (peso molecular medio de 40.000), PVPK-60® (peso molecular medio de 160.000) y PVP K-90® (peso molecular medio de 360.000). Otros homopolímeros de vinilpirrolidona adecuados que son comercializados por BASF Cooperation incluyen Sokalan HP 165®, Sokalan HP 12®, Luviskol K30, Luviskol K60®, Luviskol K80®, Luviskol K90®; conocidos para el experto en el campo de los detergentes (véanse, por ejemplo, EP-A-262,897 y EP-A-256,696)

Los copolímeros de vinilpirrolidona adecuados para su uso en la presente invención incluyen copolímeros de N-vinilpirrolidona y monómeros alquilénicamente insaturados o mezclas de los mismos.

40 Los monómeros alquilénicamente insaturados de los copolímeros de la presente invención incluyen ácidos dicarboxílicos insaturados como ácido maleico, ácido cloromaleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido fenilmaleico, ácido aconítico, ácido acrílico, N-vinilimidazol y acetato de vinilo. Puede utilizarse cualquiera de los anhídridos de los ácidos insaturados como, por ejemplo, el acrilato o el metacrilato. Pueden utilizarse monómeros aromáticos como el estireno, el estireno sulfonatado, el alfa-metil estireno, el vinil tolueno, el t-butil estireno y monómeros similares bien conocidos.

45 Por ejemplo, los polímeros particularmente adecuados de N-vinilimidazol N-vinilpirrolidona de uso en la presente memoria tienen un intervalo de peso promedio de 5000 a 1.000.000, preferiblemente de 5000 a 500.000, y más

preferiblemente de 10.000 a 200.000. El intervalo de peso molecular medio promedio se determinó mediante difusión de luz según se describe en Barth H.G. y Mays J.W. Chemical Analysis Vol 113, "Modern Methods of Polymer Characterization".

5 Estos copolímeros de N-vinilpirrolidona y los monómeros alquílicamente insaturados como los copolímeros de PVP/acetato de vinilo son comercializados bajo el nombre registrado de la serie Luviskol® de BASF.

Según una realización muy preferida de la presente invención, la selección de homopolímeros de vinilpirrolidona resulta muy ventajosa.

Polímero polisacárido

10 Las composiciones de la presente invención pueden opcionalmente comprender un polímero polisacárido o una mezcla del mismo. De forma típica, las composiciones de la presente invención pueden comprender de 0,01% a 5%, más preferiblemente de 0,05% a 3% y con máxima preferencia de 0,05% a 1%, en peso de la composición total de un polímero polisacárido o una mezcla del mismo.

15 Los polímeros polisacáridos adecuados para su uso en la presente invención incluyen materiales de celulosa sustituida como carboximetilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, hidroximetil celulosa, succinoglicano y polímeros polisacáridos naturales como goma xantana, goma de gelano, goma guar, goma de algarrobo, goma tragacanto o derivados de los mismos, o mezclas de los mismos.

20 En una realización preferida según la presente invención las composiciones de la presente invención comprenden un polímero polisacárido seleccionado del grupo que consiste en: carboximetilcelulosa, etil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, hidroximetil celulosa, goma de succinoglicano, goma xantana, goma de gelano, goma guar, goma de algarrobo, goma tragacanto, derivados de los mencionados anteriormente, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, las composiciones de la presente memoria comprenden un polímero polisacárido seleccionado del grupo que consiste en: goma de succinoglicano, goma xantana, goma de gelano, goma guar, goma de algarrobo, goma tragacanto, derivados de los mencionados anteriormente, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, las composiciones de la presente memoria comprenden un polímero polisacárido seleccionado del grupo que consiste en: goma xantana, goma de gelano, goma guar, derivados de los mencionados anteriormente, y mezclas de los mismos. Con máxima preferencia, las composiciones de la presente memoria comprenden goma xantana, derivados de la misma o mezclas de la misma.

30 Los polímeros polisacáridos particularmente preferidos de uso en la presente memoria son la goma xantana y sus derivados. La goma xantana y derivados de la misma pueden ser comercializados, por ejemplo, por CP Kelco con el nombre registrado Keltrol RD®, Kelzan S® o Kelzan T®. Otras gomas xantana adecuadas son comercializadas por Rhodia con el nombre registrado Rhodopol T® y Rhodigel X747®. La goma de succinoglicano de uso en la presente memoria es comercializada por Rhodia con el nombre registrado Rheozan®.

35 Se ha descubierto de forma sorprendente que los polímeros polisacáridos o las mezclas de los mismos en la presente invención actúan como polímeros modificadores de la superficie (preferiblemente combinados con un homopolímero o copolímero de vinilpirrolidona, como se describe en la presente memoria) y/o como agentes espesantes. De hecho, los polímeros polisacáridos o mezclas de los mismos en la presente invención pueden utilizarse para espesar las composiciones según la presente invención. Se ha descubierto de forma sorprendente que el uso de polímeros polisacáridos o mezclas de los mismos en la presente invención, y preferiblemente la goma xantana, proporcionan excelente capacidad espesante a las composiciones de la presente invención. Además, se ha descubierto que el uso de polímeros polisacáridos o mezclas de los mismos en la presente memoria y, preferiblemente, la goma xantana, proporciona una excelente capacidad espesante reduciendo a un nivel marginal o nulo la capacidad de eliminación de depósitos calcáreos. De hecho, las composiciones espesadas tienden habitualmente a presentar una reducción de la acción de eliminación de suciedad/manchas (que, por consiguiente, requiere un mayor nivel de sustancias activas para compensar dicha reducción de la acción) debido al espesamiento. Se ha descubierto que esto se debe al hecho de que las sustancias activas que proporcionan la capacidad de eliminación de suciedad/manchas son menos libres de migrar hacia la suciedad/mancha. Sin embargo, se ha descubierto de forma sorprendente que cuyo los polímeros polisacáridos o las mezclas de los mismos de la presente invención, y preferiblemente la goma xantana, se utilizan como espesantes para las composiciones de la presente invención, la reducción de la capacidad de eliminación de suciedad/manchas se ve prácticamente minimizada o incluso evitada.

45 Además, sin pretender imponer ninguna teoría, se ha observado que cuyo los homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona, preferiblemente el homopolímero de vinilpirrolidona, y los polímeros polisacáridos, preferiblemente la goma xantana o derivados de la misma, descritos en la presente memoria son añadidos a una composición ácida acuosa proporcionan mejor brillo a las superficies tratadas así como mayores ventajas de limpieza de mantenimiento sobre dicha superficie, proporcionado al mismo tiempo una buena capacidad limpiadora inicial de la superficie dura y una buena capacidad de eliminación de depósitos calcáreos. Además, la formación de marcas de agua y/o de depósitos calcáreos tras el secado se ve reducida o incluso evitada.

Además, los homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona y los polímeros polisacáridos también proporcionan una protección duradera frente a la formación de marcas de agua y/o deposición de depósitos calcáreos proporcionado, por tanto, superficies con un brillo duradero.

5 Otra ventaja relativa al uso de los homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona y de los polímeros polisacáridos en las composiciones ácidas de la presente invención es que, al adherirse a las superficies duras haciéndolas más hidrófilas, estas superficies se vuelven más lisas (lo que puede percibirse tocando dichas superficies), lo que ayuda a dar la impresión de una superficie perfectamente limpia de depósitos calcáreos.

10 De forma ventajosa, estos beneficios se obtienen con niveles bajos de homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona y polímeros polisacáridos, preferiblemente goma xantana o derivados de la misma, descritos en la presente memoria, por lo que otra ventaja de la presente invención es que proporciona los beneficios deseados a un bajo coste.

Otro polímero modificado de la superficie

15 Las composiciones de la presente invención pueden también comprender un polímero modificado de la superficie diferente a los homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona y los polímeros polisacáridos descritos en la presente memoria anteriormente.

La composición de la presente invención puede comprender hasta 5%, más preferiblemente de 0,0001% a 3%, incluso más preferiblemente de 0,001% a 2% y con máxima preferencia de 0,01% a 1%, en peso de la composición total de dichos otros polímeros modificadores de la superficie.

20 Otros polímeros modificadores de la superficie son ingredientes opcionales preferidos en la presente invención ya que se depositan sobre la superficie limpiada con una composición según la presente invención. Así se evita la adherencia de la suciedad, y/o la acumulación de espuma de jabón, depósitos calcáreos y/o incrustaciones minerales.

25 Otros polímeros modificadores de la superficie adecuados pueden seleccionarse del grupo que consiste en: copolímeros de modificación de la superficie de ion híbrido que consisten en restos carboxilato y catiónicos permanentes; copolímeros de polisulfobetaina modificadores de la superficie de ion híbrido; copolímeros de polibetaína modificadores de la superficie de ion híbrido; polímeros de silicona glicol; y mezclas de los mismos.

30 Los copolímeros de modificación de la superficie de ion híbrido que consisten en restos carboxilato y catiónicos permanentes, copolímeros de ion híbrido de polisulfobetaina de modificación de la superficie y copolímeros de de ion híbrido de polibetaína de modificación de la superficie se describen en WO 2004/083354, EP-A-1196523 y EP-A-1196527. Los copolímeros de ion híbrido de modificación de la superficie adecuados que consisten en restos carboxilato y catiónicos permanentes, copolímeros de ion híbrido de polisulfobetaina de modificación de la superficie y copolímeros de ion híbrido de polibetaína de modificación de la superficie son comercializados por Rhodia en la serie Mirapol SURF polímero-S.

35 Los copolímeros alternativos de modificación de la superficie se describen en la Solicitud de EP-07 113 156.9 en trámite del Solicitante, estos copolímeros son sulfobetaina / vinil-pirrolidona y sus copolímeros derivados. Una sulfobetaina / vinil-pirrolidona particularmente adecuada y su copolímero derivado es un copolímero de 90% en moles de vinil pirrolidona y 10% en moles de SPE (metacrilato de sulfopropil dimetil amonio etilo) como se ilustra en el Ejemplo 1,1 de la Solicitud de Patente Europea en trámite EP-07 113 156.9 del Solicitante.

40 Los glicoles de silicona adecuados se describen en las Solicitudes de Patente en trámite EP-03 447 099.7 y EP-03 447 098.9 del solicitante, en la sección titulada "silicona glicol".

Los polímeros de silicona glicol son comercializados por General Electric, Dow Coning y Witco (ver las solicitudes EP-03 447 099.7 y EP-03 447 098.9 para una lista extensa de nombres comerciales de polímeros de silicona glicol).

45 En una realización muy preferida según la presente invención, el polímero de silicona glicol en la presente memoria es un copolímero de Siliconas-Poliéteres, comercializado con el nombre registrado SF 1288® de Momentive Performance Materials.

Inactivador de radicales

Las composiciones de la presente invención pueden también comprender un inactivador de radicales o una mezcla del mismo.

50 Entre los inactivadores de radicales adecuados para su uso en la presente invención se incluyen los bien conocidos monobencenos y dihidroxibencenos sustituidos y sus análogos, los alquilcarboxilatos y arilcarboxilatos y sus mezclas. Entre los inactivadores de radicales preferidos para su uso en la presente invención se incluyen di-terc-butil hidroxitolueno (BHT), hidroquinona, di-terc-butil hidroquinona, mono-terc-butil hidroquinona, terc-butil hidroxianisol, ácido benzoico, ácido toluico, catecol, t-butil catecol, bencilamina, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil) butano, n-propil-galato o mezclas de los mismos, siendo el más preferido el di-terc-butil hidroxitolueno. Estos inactivadores de

radicales como el N-propil-galato son comercializados por Nipa Laboratories con el nombre registrado de Nipanox S1®.

5 Los inactivadores de radicales, cuando se utilizan, pueden estar de forma típica presentes en la presente invención en cantidades de hasta 10%, y preferiblemente de 0,001% a 0,5%, en peso de la composición total. La presencia de inactivadores de radicales puede mejorar la estabilidad química de las composiciones de la presente invención.

Perfume

10 Compuestos y composiciones de perfumes adecuados para su uso en la presente invención son por ejemplo los descritos en los documentos EP-A-0 957 156 en el párrafo titulado "Perfume" en la página 13. Las composiciones de la presente invención pueden comprender un ingrediente de perfume, o mezclas del mismo, en cantidades de hasta 5,0% y preferiblemente en cantidades de 0,1% a 1,5%, en peso de la composición total.

Disolvente

15 Las composiciones de la presente invención pueden también comprender un disolvente o una mezcla del mismo, como un ingrediente opcional. Los disolventes para ser utilizados en la presente invención incluyen todos aquellos conocidos por el experto en la técnica de composiciones limpiadoras de superficies duras. En una realización muy preferida, las composiciones de la presente invención pueden comprender un éter de glicol alcoxilado (tal como n-butoxi-propoxi-propanol (n-BPP)) o una mezcla del mismo.

De forma típica, las composiciones de la presente invención pueden comprender de 0,1% a 5%, preferiblemente de 0,5% a 5% y más preferiblemente de 1% a 3%, en peso de la composición total, de un disolvente o mezclas del mismo.

Tensioactivo adicional

25 Las composiciones de la presente invención pueden comprender un tensioactivo adicional, o mezclas de los mismos, además del tensioactivo no iónico y/o tensioactivo aniónico ya descrito en la presente memoria. El tensioactivo adicional puede ser deseado en la presente invención porque mejora adicionalmente la capacidad limpiadora y/o el brillo de las composiciones de la presente invención. Los tensioactivos para ser utilizados en la presente memoria incluyen tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos de ion híbrido y mezclas de los mismos.

30 Por tanto, las composiciones según la presente invención pueden comprender hasta 15% en peso de la composición total de otro tensioactivo o una mezcla del mismo, además del tensioactivo no iónico ya descrito en la presente memoria, más preferiblemente de 0,5% a 5%, aún más preferiblemente de 0,5% a 3% y con máxima preferencia de 0,5% a 2%. Pueden usarse diferentes tensioactivos en la presente invención, incluyendo tensioactivos aniónicos, catiónicos, de ion híbrido o anfóteros. También se pueden utilizar mezclas de estos tensioactivos sin abandonar el ámbito de la presente invención.

35 Los tensioactivos preferidos para su uso en la presente memoria son los tensioactivos de ion híbrido dado que proporcionan una excelente capacidad de limpieza de espuma de jabón grasienta a las composiciones de la presente invención.

40 Los tensioactivos de ion híbrido adecuados para su uso en la presente invención contienen grupos tanto ácidos como básicos que forman una sal interna que proporciona grupos hidrófilos tanto catiónicos como aniónicos en la misma molécula en un intervalo relativamente amplio de pH. El grupo catiónico típico es un grupo amonio cuaternario, aunque también pueden utilizarse otros grupos con carga positiva como grupos fosfonio, imidazolio y sulfonio. Los grupos hidrofílicos aniónicos típicos son los carboxilatos y sulfonatos, si bien pueden utilizarse otros grupos como sulfatos, fosfonatos, y similares.

Algunos ejemplos comunes de tensioactivos de ion híbrido (es decir, betaína/sulfobetaína) se describen en las Patentes US- 2.082.275, US-2.702.279 y US-2.255.082.

45 Por ejemplo, la coco-dimetilbetaína se encuentra en el mercado con el nombre registrado Amonil 265® de la empresa Seppic. La lauril betaína se comercializa por Albright & Wilson con el nombre registrado Empigen BB/L®. Otro ejemplo de betaína es el lauril-imino-dipropionato comercializado por Rhodia con el nombre registrado Mirataine H2C-HA®.

Los tensioactivos de ion híbrido particularmente preferidos para usar en las composiciones de la presente invención son los tensioactivos de tipo sulfobetaína ya que proporcionan ventajas óptimas de limpieza de espuma de jabón.

50 Ejemplos de tensioactivos de tipo sulfobetaína especialmente adecuados incluyen sebo bis(hidroxietil) sulfobetaína, cocoamido propilhidroxi sulfobetaínas que son comercializadas por Rhodia y Witco, con los nombres registrados Mirataine CBS® y Rewoteric AM CAS 15®, respectivamente.

Los detergentes anfóteros y anfólicos, que pueden ser catiónicos o aniónicos dependiendo del pH del sistema, están representados por detergentes tales como dodecilbeta-alanina, N-alquiltaurinas, tales como la preparada mediante la reacción de dodecilamina con isetionato sódico según la descripción de la patente US-2.658.072, ácidos N-alquil aspárticos superiores, tales como los producidos según la descripción de la patente US-2.438.091 y los productos comercializados con el nombre "Miranol" y descritos en la patente US-2.528.378. Los detergentes sintéticos adicionales y listados de sus fuentes comerciales pueden encontrarse en la obra de McCutcheon Detergents and Emulsifiers, Ed. noteamericana de 1980.

Los tensioactivos anfóteros adecuados incluyen los óxidos de amina. Ejemplos de óxidos de amina para su uso en la presente invención son, por ejemplo, los óxidos de dimetilamina de coco y los óxidos de C12-C16 dimetilamina. Dichos óxidos de amina pueden ser comercializados por Clariant, Stepan y AKZO (con el nombre registrado Aromox®). Otros tensioactivos anfóteros adecuados para los fines de la invención son los tensioactivos de tipo fosfina o sulfóxido.

Los tensioactivos catiónicos adecuados para usar en las composiciones de la presente invención son los que tienen un grupo hidrocarbilo de cadena larga. Ejemplos de estos tensioactivos catiónicos incluyen los tensioactivos de tipo amonio cuaternario como los halogenuros de alquildimetilamonio. Otros tensioactivos catiónicos útiles en la presente invención también se describen en la patente US-4.228.044, concedida a Cambre el 14 de octubre de 1980.

Tinte

Las composiciones líquidas según la presente invención pueden ser coloreadas. Por tanto, pueden comprender un tinte o una mezcla del mismo. Los tintes adecuados de uso en la presente invención son los tintes estables en medio ácido. La expresión "estable en medio ácido" significa en la presente memoria un compuesto que es química y físicamente estable en el medio ácido de las composiciones de la presente memoria.

El proceso para limpiar una superficie dura o un objeto

La presente invención también abarca un proceso para limpiar una superficie dura o un objeto, preferiblemente eliminando depósitos calcáreos de dicha superficie dura o de dicho objeto.

El proceso según la presente invención comprende las etapas de: aplicar una composición limpiadora para superficies duras ácida líquida que comprende ácido fórmico, ácido cítrico y un material alcalino, y que tiene un pH por encima de 2,0; y mezclas de los mismos, sobre dicha superficie dura o dicho objeto; dejar actuar dicha composición sobre dicha superficie dura o dicho objeto; opcionalmente, limpiar dicha superficie dura u objeto y/o proporcionar agitación mecánica, y después aclarar dicha superficie dura o dicho objeto, según la reivindicación 11.

La expresión "superficie dura" significa en la presente memoria cualquier tipo de superficie que de forma típica se encuentra en los hogares y en sus proximidades como cuartos de baño, cocinas, sótanos y garajes, p. ej., suelos, paredes, baldosas, ventanas, fregaderos, duchas, cortinas de ducha plastificadas, lavabos, inodoros, platos, accesorios y dispositivos y similares hechos de diferentes materiales como cerámica, esmalte, hormigón pintado o no pintado, yeso, ladrillos, vinilo, vinilo sin cera, linóleo, melamina, Formica®, vidrio, cualquier plástico, metal, superficie cromada y similares. El término "superficies" en la presente memoria también incluye aparatos domésticos incluyendo, aunque no de forma limitativa, lavadoras de ropa, secadoras automáticas, frigoríficos, congeladores, hornos, microondas, lavavajillas, etc. Las superficies duras preferidas limpiadas con la composición limpiadora de superficies duras ácida líquida acuosa de la presente memoria son aquellas que se encuentran en baños, inodoros, cocinas, sótanos, garajes así como en exteriores tales como muebles de jardín, equipos para el jardín o caminos de entrada para coches, etc.

Los objetos en la presente memoria son objetos susceptibles a la formación de depósitos calcáreos sobre su superficie. Estos objetos pueden ser grifos de agua o partes de los mismos, válvulas de agua, objetos de metal, objetos fabricados con acero inoxidable, cubiertos y similares.

El proceso preferido para limpiar una superficie dura o un objeto (preferiblemente eliminando depósitos calcáreos de dicha superficie dura o de dicho objeto) comprende la etapa de aplicar una composición según la presente invención sobre dicha superficie dura u objeto, dejar actuar dicha composición sobre dicha superficie dura u objeto, preferiblemente durante una cantidad eficaz de tiempo, más preferiblemente durante un período comprendido entre 1 y 10 minutos, con máxima preferencia durante un período comprendido entre 2 y 4 minutos; opcionalmente frotar dicha superficie dura u objeto con un instrumento apropiado, p. ej. una esponja; y preferiblemente aclarar posteriormente con agua dicha superficie.

Aunque dicha superficie dura u objeto puede ser de forma opcional limpiado y/o agitado durante el proceso de la presente memoria, se ha descubierto de forma sorprendente que el proceso de la presente invención permite una buena capacidad de eliminación de depósitos calcáreos sin necesidad de aplicar una acción mecánica adicional de limpieza y/o agitación. La falta de necesidad de un frotado y/o agitación mecánica adicional proporciona una comodidad de uso adicional al usuario de las composiciones de la presente memoria.

5 En otra realización de la presente invención se proporciona un proceso para limpiar un objeto preferiblemente para eliminar depósitos calcáreos de un objeto, que comprende la etapa de inmersión de dicho objeto en un baño que comprende una composición según la presente invención, dejar dicho objeto en dicho baño para que la composición actúe, preferiblemente durante una cantidad eficaz de tiempo, más preferiblemente durante un período comprendido entre 1 y 10 minutos, con máxima preferencia por un período comprendido entre 2 y 4 minutos; y preferiblemente aclarar posteriormente dicho objeto con agua.

Las composiciones de la presente invención pueden ser puestas en contacto con la superficie o el objeto que se desea tratar en forma pura o en forma diluida. Preferiblemente, la composición se aplica en su forma pura.

10 La expresión “forma diluida” significa en la presente memoria que dicha composición es diluida por el usuario, de forma típica con agua. La composición es diluida antes de su uso a un nivel de dilución típico de 10 a 400 veces su peso de agua, preferiblemente de 10 a 200 y, más preferiblemente, de 10 a 100. Un nivel de dilución habitualmente recomendado es una dilución al 1,2% de la composición en agua.

15 Las composiciones según la presente invención son particularmente adecuadas para tratar superficies duras situadas en el hogar o en sus proximidades, tales como en cuartos de baño, inodoros, garajes, caminos de entrada para coches, sótanos, jardines, cocinas, etc., y preferiblemente en los cuartos de baño. Sin embargo se sabe que estas superficies (particularmente las superficies de los cuartos de baño) puede resultar manchadas por la denominada “suciedad que contiene depósitos calcáreos”. La expresión “suciedad que contiene depósitos calcáreos” significa en la presente memoria cualquier suciedad que contiene no sólo depósitos calcáreos minerales, tales como carbonato de calcio y/o de magnesio, sino también espuma de jabón (p. ej., estearato de calcio) y otras grasas (p. ej. grasa corporal). La expresión “depósitos calcáreos” significa en la presente memoria cualquier suciedad calcárea pura, es decir, cualquier suciedad o mancha compuesta prácticamente por depósitos minerales tales como carbonato de calcio y/o de magnesio.

20 Las composiciones en la presente memoria pueden envasarse en cualquier recipiente adecuado, como frascos, preferiblemente frascos de plástico, opcionalmente equipados con un cabezal de pulverización eléctrico o con disparador manual.

Método de ensayo de la capacidad de eliminación de suciedad que contiene depósitos calcáreos:

25 Método de ensayo de la capacidad de eliminación de suciedad que contiene depósitos calcáreos: Los depósitos calcáreos que se encuentran, p. ej., en los cuartos de baño a menudo no son depósitos calcáreos puros sino una combinación de depósitos calcáreos y suciedad orgánica (tal como grasa, espuma de jabón, etc.). La capacidad de eliminación de suciedad que contiene depósitos calcáreos de una determinada composición puede ser evaluada en una suciedad que contiene depósitos calcáreos que comprende aproximadamente 22% de la suciedad total de depósitos orgánicos. En este ensayo, las baldosas esmaltadas se cubren con una mezcla de sales de agua dura y suciedad orgánica en una relación 22/78. Se prepara una mezcla de 25 g de isopropanol, 1,50 g de albúmina (una proteína intravascular comercializada como albúmina de huevo de pollo por Sigma Aldrich, A-5253), 1,25 g de suciedad corporal artificial (comercializada como ABS por Empirical Manufacturing company, OH, EE. UU.), 1,0 g de suciedad en forma de partículas (comercializada como HSW por Empirical Manufacturing company, OH, EE. UU.) y 1,25 g de estearato de calcio. 9,42 g de esta mezcla de suciedad orgánica se agrega a 4488 g de agua mineral dura como, p. ej., el agua mineral Ferrarrelle® (1,245 g/l de peso seco). La solución se agita hasta que la mezcla sea homogénea y toda la solución se pulveriza equitativamente sobre 8 baldosas de esmalte de 7*25 cm sobre una placa caliente a 140 °C usando una pistola pulverizadora; esto permite una evaporación completa del agua y la deposición de la suciedad orgánica/inorgánica (durante esta evaporación /deposición aproximadamente 0,4 g de suciedad se depositan sobre cada baldosa). Las baldosas son después horneadas durante 1 h a 140 °C en un horno y envejecidas a temperatura ambiente durante la noche.

30 Las composiciones de ensayo se aplican a una esponja húmeda, y se usan para limpiar las baldosas con un analizador de fregado Sheen. Se registra el número de pasadas necesarias para conseguir una limpieza al 100%. En cada baldosa se toman para cada resultado como mínimo 6 muestras replicadas generadas por duplicado frente a la muestra de referencia. Los resultados se presentan como índice de limpieza frente a la composición de referencia.

Ejemplos

35 Las composiciones siguientes fueron realizadas con los ingredientes indicados y en las proporciones indicadas (% en peso). Los ejemplos de la presente memoria pretenden ilustrar la presente invención pero no se utilizan necesariamente para limitar o de otra manera definir el ámbito de la presente invención.

ES 2 514 522 T3

Ejemplos:	I*	II*	III*	IV*	V*	VI*	VII*	VIII*	IX*
<u>Ácidos</u>									
Ácido fórmico	3,0	1,5	2,5	2,0	1,8	2,5	3,0	1,0	3,0
Ácido cítrico	1,5	6,0	4,5	4,0	7,0	2,0	1,0	4,0	2,0
<u>Material alcalino:</u>									
NaOH – para pH:	2,1	2,4	2,2					3,8	3,0
KOH – para pH:				2,4	2,9	2,2	2,8		
Agua	----- hasta 100% -----								
Ejemplos:	X*	XI*	XII*	XIII*	XIV*	XV*	XVI*	XVII*	XVIII*
<u>Ácidos</u>									
Ácido fórmico	2,0	2,7	2,5	1,8	1,5	2,0	2,8	1,8	4,0
Ácido acético	-	-	0,75	-	0,5	-	-	-	-
Ácido cítrico	3,5	4,6	4,0	8,0	1,5	3,0	2,0	-	-
Ácido láctico	-	-	-	1,0	-	2,0	1,0	-	1,5
Ácido sulfúrico	-	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0
<u>Tensioactivos</u>									
Neodol 91-8®	0,5	2,2	2,2	2,2	2,5	0,45	2,5	-	-
Safol 23® sulfatado	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-
H-LAS	-	-	-	-	-	0,80	-	0,90	1,30
NaCS	-	-	-	-	-	1,80	-	2,20	2,50
<u>Polímeros</u>									
Kelzan T®	0,40	0,25	0,25	0,25	0,30	0,10	0,40	0,45	0,60
PVP	0,25	0,05	-	0,25	0,05	-	0,25	-	-
SF 1288®	-	-	-	-	-	0,60		0,90	1,80
<u>Disolvente:</u>									
n-BPP	1,0	-	-	1,5	-	-	-	-	-
<u>Varios:</u>									
BHT	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	-	0,03	0,15	0,15
Perfume	0,05	0,50	0,20	0,50	0,30	0,50	0,25	0,40	0,35
Tinte	0,01	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005
<u>Material alcalino:</u>									
KOH – para pH:	2,3	-	-	-	2,8	-	-	-	-
NaOH – para pH:	-	2,2	2,3	3,6	-	2,5	2,3	-	-
pH (sin material alcalino agregado)	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5
Agua:	----- hasta 100% -----								

ES 2 514 522 T3

Ejemplos:	XIX	XX*	XXI*	XXII*	XXIII*
<u>Ácidos</u>					
Ácido fórmico	2,5	2,8	2,7	1,0	2,0
Ácido cítrico	3,6	1,0	2,0	3,0	1,0
Ácido oxálico	1,0	-	-	-	-
<u>Tensioactivos</u>					
Neodol 91-8®	2,5	0,5	2,2	1,5	2,0
Safol 23® sulfatado	-	-	-	-	0,8
Laurilsulfato de sodio	-	3,0	2,0	1,5	-
Kelzan T®	0,28	0,10	0,35	0,25	0,40
PVP	0,05	-	0,25	0,05	0,25
n-BPP	-	3,5	2,5	1,6	2,5
BHT	0,04	-	-	-	-
Perfume	0,25	0,60	0,40	0,20	0,35
Tinte	0,005	0,005	0,01	0,005	0,01
KOH – para pH:	-	3,6	-	-	-
NaOH – para pH:	2,3	-	3,0	3,3	3,6
pH (sin material alcalino agregado)	-	-	-	-	-
Agua:	----- hasta 100% -----				

*: Ejemplo comparativo

El ácido fórmico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido acético, ácido oxálico y ácido sulfúrico son comercializados por Aldrich.

5 Neodol 91-8® es un tensioactivo no iónico C₉-C₁₁ EO₈ comercializado por SHELL.

Safol 23® sulfatado es un tensioactivo de sulfato C₁₂₋₁₃ ramificado basado en Safol 23®, un alcohol comercializado por Sasol, que se ha sulfatado.

El laurilsulfato de sodio es un sulfato C₁₂₋₁₄ lineal que se comercializa por Aldrich.

n-BPP es n-butoxi-propoxi-propanol.

10 Kelzan T® es una goma xantana suministrada por Kelco.

PVP es un homopolímero de vinilpirrolidona, comercializado por ISP Corporation.

SF 1288® es un copolímero de silicona-poliéter, comercializado por Momentive Performance Materials.

BHT es Hidroxi Tolueno Butilado

Las composiciones de ejemplo I a XVI y XIX a XXIII presentan una capacidad de eliminación de depósitos calcáreos buena o excelente, a la vez que no son corrosivas. Las composiciones de ejemplo XVII y XVIII son composiciones de ejemplo comparativo. Las composiciones de ejemplo I a XXIII pueden usarse en la limpieza de superficies del baño, incluidas duchas, bañeras, accesorios, tazas de inodoro, lavabos, urinarios, etc.

5

Datos comparativos

Se realiza un experimento comparativo de eliminación de depósitos calcáreos según el Método de Ensayo de capacidad de eliminación de suciedad que contiene depósitos calcáreos como se ha descrito en la presente memoria anteriormente con las composiciones detalladas a continuación (composiciones i y ii y las composiciones a, b, c, d, e y f son composiciones de ejemplo comparativo). Para las mismas composiciones se indica el requisito de etiquetado corrosivo.

10

Ejemplos:	a	b	i	v	d	ii	e	f
<u>Ácidos:</u>								
Ácido fórmico	-	2,70	2,70	-	1,80	1,80	3,00	4,00
Ácido sulfúrico	-	-	-	-	-	-	3,00	3,00
Ácido cítrico	4,25	-	4,25	8,00	-	8,00	-	-
<u>Tensioactivos:</u>								
Neodol 91-8®	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
<u>Material alcalino:</u>								
NaOH – para pH:	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	-	-
pH	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	0,5	0,5
<u>Agua:</u>	----- hasta 100% -----							

15

Las composiciones e) y f) no tienen material alcalino agregado y tienen un pH por debajo de 2. Para el Método de ensayo de capacidad de eliminación de suciedad que contiene depósitos calcáreos, la composición i) se usó como la composición de referencia.

Corrosivo – Etiquetado según la Directiva de la UE 1999/45/EC:

Ejemplos:	a	b	i	c	d	ii	e	f
Etiquetado corrosivo – Sí/No	No	No	No	No	No	No	Sí	Sí

20

Capacidad de eliminación de suciedad que contiene depósitos calcáreos– Índice de limpieza:

Ejemplos:	a	b	i	c	d	ii	e	f
	29	13	100	94	<5	137	150	163

25

Los resultados anteriores muestran claramente que las composiciones i, y ii muestran una capacidad de eliminación de suciedad que contiene depósitos calcáreos similar o incluso significativamente mejor si se comparan con composiciones que comprenden ácido fórmico o ácido cítrico únicamente que no están de acuerdo con la presente

invención (composiciones a, b, c y d) o ácido fórmico en combinación con otro ácido tal como ácido sulfúrico (Composiciones e y f). Al mismo tiempo, se establece que las composiciones según la presente invención (Composiciones i y ii) no se consideran corrosivas si se comparan con composiciones que comprenden ácido fórmico con otro ácido como el ácido sulfúrico con un pH de 2,0 o menor (Composiciones e y f).

- 5 También es evidente que la combinación de ácido fórmico y ácido cítrico con un material alcalino a un pH por encima de 2,0 da como resultado un efecto sinérgico con respecto a la capacidad de eliminación de suciedad que contiene depósitos calcáreos. De hecho, el índice de limpieza de la Composición i es mayor que la suma de sus partes (es decir, la combinación de las Composiciones a y b) y el índice de limpieza de la Composición ii es mayor que la suma de sus partes (es decir, la combinación de las Composiciones c y d).
- 10 Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. Salvo que se indique lo contrario, está previsto que cada una de dichas magnitudes signifique el valor mencionado y un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor. por ejemplo, una magnitud descrita como “40 mm” significa “aproximadamente 40 mm”.

REIVINDICACIONES

1. Una composición limpiadora para superficies duras ácida líquida que tiene un pH de 2,1 a 2,4 y que comprende:
 - de 0,5% a 4% en peso de la composición total de ácido fórmico,
 - 5 - de 1% a 10% en peso de la composición total de ácido cítrico,
 - de 0,1% a 1% en peso de la composición total de ácido oxálico, y
 - de 0,01% a 3% en peso de la composición total de un material alcalino.
2. Una composición según la reivindicación 1, en donde dicha composición tiene un pH de 2,2 a 2,4.
3. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición comprende de 1% a 3% en peso de la composición total de ácido fórmico.
4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición comprende de 1,5% a 8%, con máxima preferencia de 1,5% a 5% en peso de la composición total de ácido cítrico.
5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición además comprende ácido acético y/o ácido láctico (preferiblemente ácido acético), preferiblemente hasta 1% en peso de la composición total de ácido acético y/o ácido láctico.
6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición además comprende un tensioactivo no iónico o una mezcla de los mismos, preferiblemente un tensioactivo no iónico que es el producto de condensación de etileno y/u óxido de propileno con un alcohol que tiene una cadena alquílica lineal que comprende de 6 a 22 átomos de carbono, en donde el grado de etoxilación/propoxilación es de 1 a 15, preferiblemente de 5 a 12 o mezclas de los mismos.
7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición además comprende un tensioactivo aniónico o una mezcla de los mismos, preferiblemente un tensioactivo aniónico de alquil sulfato.
8. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición además comprende una mezcla de un tensioactivo no iónico o una mezcla de los mismos y un tensioactivo aniónico o una mezcla de los mismos.
9. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición además comprende uno o más ingredientes seleccionados del grupo de: homopolímero o copolímero de vinilpirrolidona; polímero polisacárido; polímeros modificadores de la superficie que no sean homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona y polímeros polisacáridos; disolventes; tensioactivos aniónicos; tensioactivos catiónicos; tensioactivos anfóteros; tensioactivos de ion híbrido; inactivadores de radicales; agentes cáusticos; perfumes; y tintes; y mezclas de los mismos.
10. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material alcalino se selecciona del grupo que consiste en hidróxido sódico, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, los óxidos de metal alcalino tales como óxido de sodio y/o potasio o mezclas de los mismos, monoetanolamina, trietanolamina, amoníaco, carbonato de amonio y, base de colina y mezclas de los mismos, con máxima preferencia hidróxido sódico o hidróxido de potasio.
11. Un proceso para limpiar una superficie dura o un objeto, preferiblemente eliminando depósitos calcáreos de dicha superficie dura o de dicho objeto, que comprende las etapas de: aplicar una composición limpiadora de superficies duras ácida líquida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores sobre dicha superficie dura o dicho objeto; dejar actuar dicha composición sobre dicha superficie dura o dicho objeto; de forma opcional frotar dicha superficie dura u objeto, y/o proporcionar agitación mecánica, y después aclarar dicha superficie dura o dicho objeto.
12. Un proceso para limpiar un objeto, preferiblemente eliminando depósitos calcáreos de dicho objeto, que comprende la etapa de sumergir dicho objeto en un baño que comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, dejar dicho objeto en dicho baño para que actúe dicha composición, y después aclarar dicho objeto.
13. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, en donde dicha superficie u objeto está situado en un baño, en un aseo o en una cocina, preferiblemente en un baño.
14. El uso, en una composición limpiadora para superficies duras ácida líquida que comprende de 0,01% a 3% en peso de la composición total de un material alcalino, de 0,5% a 4% en peso de la composición total de ácido

fórmico, de 1% a 10% en peso de la composición total de ácido cítrico y de 0,1% a 1% en peso de la composición total de ácido oxálico a un pH de 2,1 a 2,4, para proporcionar capacidad de eliminación de depósitos calcáreos, sin ser corrosiva.

- 5 15. El uso según la reivindicación 14 en donde dicha buena capacidad de eliminación de depósitos calcáreos se consigue cuando dicha composición se aplica sobre dicha superficie dura u objeto, dicha composición se deja actuar sobre dicha superficie dura u objeto, y después se aclara dicha superficie dura u objeto.