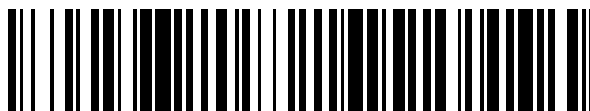


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 020**

51 Int. Cl.:

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 10/04 (2006.01)

C11D 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2012 E 12711656 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2702129**

54 Título: **Composición para el tratamiento de superficies duras**

30 Prioridad:

25.04.2011 IN MM12932011

17.06.2011 EP 11170338

22.11.2011 IN MM32742011

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

04.05.2015

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

DAS, SOMNATH;

DUTTA, KINGSHUK y

PRAMANIK, AMITAVA

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 535 020 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 para el tratamiento de superficies duras

5 Campo de la invención

La presente invención se encuentra en el campo de las composiciones para el tratamiento de superficies duras. La invención se refiere particularmente a composiciones para el tratamiento de superficies duras que proporcionan una limpieza más fácil en la limpieza posterior.

10

Antecedentes de la invención

Las superficies duras en el hogar o en la oficina se limpian habitualmente usando composiciones líquidas que comprenden uno o más tensoactivos y posiblemente también ajustadores del pH tales como ácido cítrico o sales sódicas de citrato. Las composiciones de limpieza pueden aplicarse en forma diluida (en agua) o no diluida, en una pulverización, o se frota usando un paño u otra forma conveniente. Opcionalmente la composición de limpieza puede enjuagarse de la superficie después de la limpieza. Sería ventajoso que la superficie dura que va a limpiarse pudiera tratarse con un material que ayudara a una eliminación más fácil de la suciedad y/o las manchas durante la limpieza posterior. Esto es a lo que se hace referencia como beneficio de limpieza la siguiente vez.

15

20

La suciedad en superficies duras puede ser más difícil de eliminar cuando no se limpia enseguida después de la deposición. Cuando no se limpia rápidamente, la suciedad puede volverse más adherente a las superficies, más viscosa y generalmente más dura, y se requiere más esfuerzo para limpiar. Sin querer restringirse a la teoría, esta eliminación más difícil de la suciedad puede provenir de efectos del secado de la suciedad, de cambios químicos en la suciedad, de reacciones de la suciedad con agentes ambientales, tales como oxígeno, etc. Algunas suciedades son más susceptibles que otras a las reacciones y procesos de endurecimiento. Las suciedades que comprenden o que contienen aceites y grasas químicamente insaturados pueden volverse muy duras y difíciles de limpiar con el tiempo, especialmente cuando se exponen a temperaturas elevadas. Incluso la luz puede hacer que las suciedades grasas se endurezcan con el tiempo. Así como por factores ambientales, los procesos de endurecimiento de la suciedad pueden verse afectados por la naturaleza y la composición de la superficie sobre la cual está ubicada la suciedad.

25

30

El documento WO 02/18531 da a conocer un método para la limpieza de superficies duras, en el que la superficie se trata con un antioxidante, seguido por permitir que la superficie se ensucie y posteriormente limpiar la superficie. El tratamiento de la superficie con el antioxidante antes de ensuciarlo conduce a una eliminación más fácil de la suciedad durante la etapa de limpieza posterior. El antioxidante puede estar presente en una composición de limpieza, o en una composición de enjuague que se aplica después de la limpieza. Además, se dan a conocer composiciones de limpieza que comprenden antioxidantes, preferentemente a una concentración del 0,1-10% en peso. Se ejemplifica que el ácido tánico es notablemente eficaz.

35

40

El documento WO 2006/108475 A1 da a conocer un método para la eliminación de suciedad grasa de una superficie dura, comprendiendo el proceso las etapas secuenciales de (a) tratar la superficie dura con una composición de limpieza líquida; (b) permitir que se deposite la suciedad grasa; y (c) limpiar la superficie para eliminar la suciedad grasa.

45

El documento 2010/069731 A1 da a conocer un método y una composición para tratar un sustrato de material textil para hacer que el sustrato sea repelente a diversas suciedades y manchas y también sea hidrófobo. Se da a conocer un método de tratamiento del sustrato usando una composición de jabón y un metal trivalente o tetravalente soluble en agua y composición que tiene un pH de menos de 6 mantenido mediante la adición de un agente de modificación del pH.

50

Se dan a conocer superficies autolimpiantes en el documento WO 04037944 A1, en el que se dan a conocer un proceso y una composición para producir superficies que son autolimpiantes por agua, y en particular, se da a conocer un sistema acuoso para formar superficies autolimpiantes transparentes. En el proceso del documento WO 04037944 A1, se proporciona una mezcla acuosa que comprende nanopartículas que tienen un tamaño de partícula de menos de 300 nanómetros y un modificador de la superficie seleccionado del grupo que consiste en modificadores de la superficie hidrófobos solubles en agua y modificadores de la superficie hidrófobos dispersables en agua que pueden formar una película continua a partir de una solución acuosa. La mezcla acuosa se aplica a una superficie y se forma un recubrimiento transparente autolimpiante en la superficie después de la evaporación del agua. En una realización, la mezcla acuosa está esencialmente libre de disolventes orgánicos distintos de disolventes coalescentes.

55

60

A pesar de las ventajas, los antioxidantes dados a conocer por la técnica anterior también pueden tener desventajas. Los consumidores pueden considerar que los residuos de antioxidantes y/o nanopartículas sobre las superficies duras, por ejemplo, en la cocina y el baño, son perjudiciales y no deseados.

65

En la técnica se dan a conocer limpiadores basados en microemulsiones que comprenden jabones de metales y material de silicio (por ejemplo, documentos US 5.759.983 y US 5.741.760). Sin embargo, estas composiciones no proporcionan la repelencia de manchas requerida debido a la falta de hidrofobicidad de la superficie cuando se aplica la composición.

5 Por tanto, sigue deseándose una composición que tanto haga que una superficie sea hidrófoba como proporcione una buena limpieza.

10 Sin querer restringirse a la teoría, se cree que una buena limpieza se proporciona generalmente por tensioactivos, sin embargo, los tensioactivos hacen que las superficies sean hidrófilas, lo que las hace más susceptibles a la deposición de manchas acuosas, en lugar de repelentes de las manchas acuosas.

15 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición que, tras su uso, haga que una superficie sea hidrófoba.

Otro objeto de la invención es proporcionar una composición que proporcione una buena limpieza.

20 Sorprendentemente, se ha encontrado que poli(cloruro de aluminio) y un jabón en combinación con un poli(alcohol vinílico) y un tensioactivo no iónico o catiónico proporciona buena limpieza y buena repelencia a la suciedad/manchas.

Sumario de la invención

25 Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición para el tratamiento de superficies duras que comprende el 0,01-1% en peso de poli(cloruro de aluminio) (PAC), el 0,01-1% en peso de jabón de ácido graso C8-C18, el 0,05-1% en peso de un tensioactivo seleccionado de tensioactivos no iónicos o tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario, el 0,05-1% en peso de poli(alcohol vinílico) (PVA) y el 0,1-1% en peso de un aceite de silicona cuaternaria, en la que la composición tiene un pH de entre 3 y 5, y la razón de PAC:jabón es de entre 3:2 y 2:3.

30 En un segundo aspecto, la invención proporciona un proceso para el tratamiento de un sustrato, que comprende las etapas en secuencia de aplicar la composición según la invención a una superficie dura y dejar que se seque la superficie, en el que la superficie no se enjuaga entre estas etapas.

35 En un tercer aspecto, la invención proporciona una composición de limpieza embotellada que comprende las composiciones según la invención.

40 Estos y otros aspectos, características y ventajas resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la lectura de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones adjuntas. Para despejar dudas, puede utilizarse cualquier característica de un aspecto de la presente invención en cualquier otro aspecto de la invención. La expresión "que comprende" pretende significar "que incluye" pero no necesariamente "que consiste en" o "compuesto por". En otras palabras, no es necesario que las etapas u opciones enumeradas sean exhaustivas. Se indica que los ejemplos facilitados en la descripción a continuación pretenden aclarar la invención y no pretenden limitar la invención a esos ejemplos *per se*. De manera similar, todos los porcentajes son porcentajes en peso/peso, a menos que se indique lo contrario. Excepto en los ejemplos comparativos y operativos, o cuando se indique explícitamente lo contrario, ha de entenderse que todos los números en esta descripción que indiquen cantidades de material o condiciones de reacción, propiedades físicas de materiales y/o uso están modificados por la palabra "aproximadamente". Se entiende que los intervalos numéricos expresados en el formato "desde x hasta y" incluyen tanto x como y. Cuando, para una característica específica, se describen múltiples intervalos preferidos en el formato "desde x hasta y", se entiende que también se contemplan todos los intervalos que combinan los diferentes puntos de extremo.

Descripción detallada de la invención

55 La invención comprende poli(cloruro de aluminio) (PAC), jabón de ácido graso C8-C18, un tensioactivo seleccionado DE tensioactivos no iónicos o tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario, PVA (poli(alcohol vinílico)) y un polisiloxano.

60 Las composiciones de limpieza según la invención son preferiblemente para su aplicación en forma pura. El pH es de entre 3 y 5.

Poli(cloruro de aluminio)

65 El poli(cloruro de aluminio) es un polielectrolito conocido. El poli(cloruro de aluminio) (PAC) puede definirse como un oligómero no estequiométrico de hidroxiclорuro de aluminio que tiene la fórmula general $[Al(OH)_aCl_b]_n$, en la que el valor de a está preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 1,9 y b está preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 1,5, en la que $a+b=3$. El contenido en aluminio es normalmente del 12%-20%.

El PAC comercial puede tener una pequeña cantidad de impurezas que incluyen trazas de SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ; NO_3^- , Br^- , HCO_3^- y HSO_4^- , pero tales impurezas están presentes normalmente en una concentración de menos del 2%; más preferiblemente menos del 1%; todavía más preferiblemente menos del 0,5% o incluso menos del 0,1% en peso del PAC.

El PAC está presente en la composición en una concentración de entre el 0,01% - 1% en peso; preferiblemente de al menos el 0,1%, más preferiblemente de al menos el 0,25% o incluso del 0,5% en peso.

Adicionalmente se considera en el contexto de la presente invención tener un sistema de metal mezclado, que comprende el aluminio (del PAC) y del 0,01 al 1% en peso de una segunda sal de metal. Dicha segunda sal de metal se selecciona de sales de metales bivalentes y trivalentes, seleccionadas preferiblemente de calcio, zinc y hierro (III). Cuando está presente la segunda sal de metal, se prefiere que la razón del PAC con respecto a la segunda sal de metal esté en el intervalo de 9:1 a 3:2.

Jabón

El jabón según la invención es una sal de metal alcalino de ácido graso C8-C18. Ejemplos preferidos de tales ácidos grasos son ácidos grasos saturados seleccionados de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, y combinaciones de los mismos; y ácidos grasos insaturados, tales como ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido linoleico, ácido linoelaídico y ácido α -linolénico, y combinaciones de los mismos. Los metales alcalinos son sodio, potasio, litio o sus mezclas. También se contemplan sales de combinaciones de ácidos grasos saturados e insaturados.

También se incluyen en el alcance de la invención mezclas que se producen de manera natural que comprenden predominantemente uno o más jabones C8-C18, preferiblemente uno o más de los ácidos grasos enumerados anteriormente. Ejemplos de tales mezclas son sales de ácido graso de coco y ácido graso de semilla de palma.

Para despejar dudas, por predominantemente se entiende al menos el 50%, más preferiblemente al menos el 60%, todavía más preferiblemente al menos el 70%, incluso más preferiblemente al menos el 80%, o incluso al menos el 90% en peso del jabón.

El jabón está presente en la composición en una concentración de entre el 0,01 - 1% en peso, preferiblemente al menos el 0,1%, más preferiblemente al menos el 0,25%, o incluso el 0,5% en peso.

La razón de PAC con respecto a jabón es de entre 3:2 y 2:3, preferiblemente entre 4:3 y 3:4, o incluso entre 5:4 y 4:5 para los mejores resultados.

En estas razones, se encuentra que los resultados para tanto la limpieza de la superficie (brillo) como la hidrofobicidad son los mejores.

Tensioactivo

Tensioactivos adecuados en el contexto de la presente invención son tensioactivos no iónicos y tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario. También se contempla una combinación de tanto tensioactivo catiónico cuaternario como tensioactivo no iónico.

El experto en la técnica es muy consciente de los tensioactivos comúnmente conocidos en la técnica, tal como se describen en libros de texto bien conocidos tales como "Surface Active Agents" vol. 1, de Schwartz & Perry, Interscience 1949, vol. 2 de Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, y/o la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicada por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª ed., Carl Hauser Verlag, 1981.

Tensioactivos no iónicos

Tensioactivos preferidos son tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos no iónicos también se conocen bien en la técnica. Consisten normalmente en un polialcoxileno que se solubiliza en agua (preferiblemente de desde 3 hasta 10 grupos etoxilo y/o propoxilo) o un grupo mono o dialcanolamida en combinación química con un grupo hidrófobo orgánico derivado de, por ejemplo, alcoholes grasos con de desde 9 hasta 15 átomos de carbono (opcionalmente ramificados, por ejemplo, ramificados con metilo), alquilfenoles (preferiblemente de desde 12 hasta 20 átomos de carbono) en los que el grupo alquilo contiene de desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono, dialquilfenoles en los que cada grupo alquilo contiene de desde 6 hasta 12 átomos de carbono, alcoholes alifáticos primarios, secundarios o terciarios (o derivados de los mismos terminados en alquilo), ácidos monocarboxílicos que tienen de desde 10 hasta aproximadamente 24 átomos de carbono en el grupo alquilo y polioxiipilenos.

Las mono y dialcanolamidas de ácidos grasos en las que el grupo alquilo del radical ácido graso contiene de desde 10 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono y el grupo alquilo que tiene de desde 1 hasta 3 átomos de carbono también son comunes. En cualquiera de los derivados de mono y dialcanolamida, opcionalmente, puede haber un resto polioxialquileo que se une a los últimos grupos y a la parte hidrófoba de la molécula.

5 En todos los tensioactivos que contienen polialcoxileno, el resto polialcoxileno consiste habitualmente en un promedio de desde 2 hasta 20 grupos óxido de etileno, grupos óxido de propileno o mezclas de los mismos. Esta última clase incluye los descritos en la memoria descriptiva de patente europea EP-A-0.225.654, especialmente para su uso como toda o parte de la fase líquida.

10 Se prefieren especialmente los no iónicos etoxilados que son productos de condensación de alcoholes grasos con de desde 9 hasta 15 átomos de carbono condensados con de 3 a 12 moles de óxido de etileno (se entiende generalmente que es un valor promedio). Ejemplos de estos son los productos de condensación de alcoholes C₉ a C₁₅ con 3 ó 7 moles de óxido de etileno, o mezclas de los mismos. Estos se pueden usar como el único tensioactivo no iónico o en combinación con los descritos en el documento EP-A-0 225 654.

Tensioactivos catiónicos

20 El tensioactivo catiónico según la invención es un tensioactivo de una sal de amonio cuaternario, caracterizada porque la sal de amonio tiene la fórmula general: R₁R₂R₃R₄N⁺ X⁻, en la que R₁ a R₄ son grupos alquilo o arilo, y X⁻ es un anión inorgánico.

25 Preferiblemente al menos uno, pero normalmente no más de dos, de los grupos alquilo o arilo R₁-R₄ es un grupo alquilo que tiene una longitud de cadena de alquilo C₁₂-C₁₈, o un grupo arilo, mientras que los grupos alquilo restantes son alquilo C₁-C₃.

En las sales de amonio cuaternario según la presente invención R₁ es preferiblemente un grupo alquilo de cadena lineal C₁₄-C₁₆, mientras que R₂-R₄ son preferiblemente grupos metilo.

30 Tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario específicamente preferidos son cloruro de benzalconio (cloruro de alquildimetilbencilamonio) y cloruro de cetilpiridinio (CPC).

35 El tensioactivo, no iónico o catiónico o mezclas de los mismos, está presente en la composición en una concentración del 0,05 - 1% en peso. Para obtener los mejores resultados de hidrofobicidad, la concentración es preferiblemente de entre el 0,1 y el 0,8%, más preferiblemente no más del 0,5%, o incluso como máximo del 0,4% en peso.

Poli(alcohol vinílico)

40 El poli(alcohol vinílico) (PVOH, PVA o PVAI) es un polímero sintético soluble en agua. En el contexto de la invención, se contemplan tanto homopolímeros de PVA como copolímeros, pero los homopolímeros son los más preferidos. Los homopolímeros o copolímeros de alcohol vinílico tienen preferiblemente una masa molecular de entre 10³ y 10⁷ u (u es la unidad de masa atómica (SI), también conocida como "amu" o "Dalton", "D" o "Da"), más preferiblemente de desde 10⁴ hasta 10⁶ u y lo más preferiblemente de desde 30.000 hasta 500.000 u.

45 El PVA está presente en la composición en una concentración del 0,05 - 1% en peso.

La razón de PVA:tensioactivo es preferiblemente de al menos 1:1, más preferiblemente de entre 1:1 y 15:1, todavía más preferiblemente de entre 2:1 y 15:1.

50 En estas razones se encuentra que el polímero de PVA mejora el efecto de limpieza del tensioactivo, sin hacer que la superficie se vuelva hidrófila.

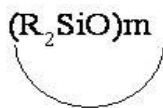
Aceite de silicona cuaternaria

55 Para proporcionar además la repelencia de suciedades y manchas oleosas, la composición comprende además un aceite de silicona cuaternaria. Los aceites de silicona cuaternaria preferidos son los polisiloxanos. Los ejemplos típicos de tales polisiloxanos preferidos son los siloxanos seleccionados de las clases A, B y C indicados a continuación:

60 *A. Ciclometiconas*

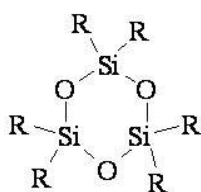
65 Las ciclometiconas se definen mediante la fórmula general I a continuación, m es un entero mayor de o igual a 3, y R es un resto alquilo, cicloalquilo, policicloalquilo, heterocicloalquilo, alcarilo, alcoxilo, arilo, aralquilo, alquenilo o alquinilo, lineal o ramificado.

Se prefieren más cicloticonas en las que m es 3, 4 ó 5 tal como se muestra en las fórmulas IIa, IIb y IIc. Se prefieren especialmente cicloticonas de baja viscosidad, incluyendo hexametilciclotrisiloxanos; octametilciclotetrasiloxanos y decametilciclopentasiloxanos.

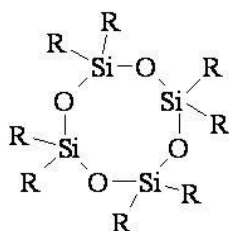


5

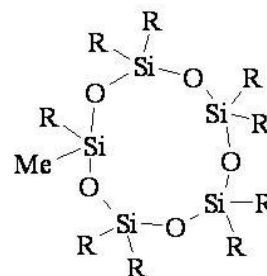
Fórmula I



Fórmula IIa



Fórmula IIb

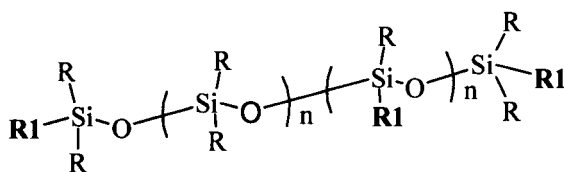


Fórmula IIc

B. Dimeticonas

10

Las dimeticonas se definen mediante la fórmula general III a continuación:



III

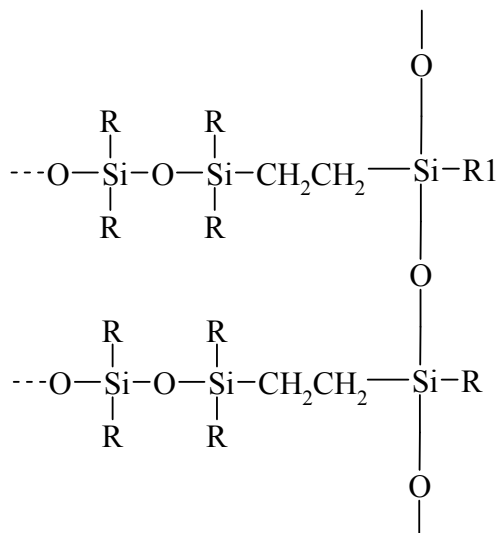
15 en donde R o R1 se selecciona normalmente de un resto alquilo, cicloalquilo, policicloalquilo, heterocicloalquilo, alcarilo, alcoxilo, arilo, aralquilo, alqueno o alquinilo lineal o modificado, -H, -OH. R y R1 pueden ser iguales o diferentes.

20 Las dimeticonas pueden obtenerse comercialmente en un amplio intervalo de viscosidad que oscila entre 1×10^{-6} y $6 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ en donde $n = 1-100.000$, preferiblemente $n = 1 - 1500$, más preferiblemente $n = 1 - 200$. A continuación se proporciona una tabla que ejemplifica esto.

Viscosidad (m^2/s)	Peso molecular aproximado	Valor "n" aproximado
0,000005	800	9
0,00005	3780	53
0,0001	6000	85
0,0002	9430	127
0,00035	13650	185
0,0005	17350	230
0,001	28000	375
0,01	67700	910
0,06	116500	1570
0,1	139050	1875

C. Elastómeros de silicona

Los elastómeros de silicona se definen mediante la fórmula general IV a continuación:



5

Fórmula IV

en la que R o R1 se selecciona normalmente de un resto alquilo, cicloalquilo, policicloalquilo, heterocicloalquilo, alcarilo, alcoxilo, arilo, aralquilo, alquenilo o alquinilo lineal o ramificado, -H, -OH. R y R1 pueden ser iguales o diferentes.

10

El aceite de silicona cuaternaria puede estar presente en las composiciones en una concentración de menos del 1% en peso. La composición comprende preferiblemente menos del 0,5% en peso, pero preferiblemente más del 0,1% en peso.

15

Material abrasivo

Opcionalmente la composición según la invención puede comprender también un material abrasivo.

Las partículas abrasivas se usan en una cantidad de al menos el 0,1%, preferiblemente el 0,5%. Para retener el carácter transparente de la composición total, la cantidad máxima de partículas es del 20%, preferiblemente del 10%, más preferiblemente del 5%.

20

Las partículas pueden estar hechas de materiales abrasivos conocidos en la técnica. Por tanto, pueden consistir en gránulos de uno o más de los abrasivos inorgánicos bien conocidos tales como sílice, silicatos, calcita y similares. Pueden consistir en gránulos de polímeros, tales como polietileno, polipropileno, policarbonato y similares. Son particularmente adecuados gránulos de un polímero biodegradable, tales como los plásticos derivados de almidón conocidos en la técnica.

25

Alternativamente, las partículas abrasivas pueden estar hechas de materiales más blandos tales como ceras y grasas duras, ácidos grasos duros, jabones de ácidos grasos duros y similares. Tales materiales también pueden mezclarse con partículas finas de cualquiera de los abrasivos conocidos o con otros materiales, preferiblemente materiales sólidos, adecuados para mejorar el proceso de limpieza y después de eso formarse para dar gránulos del tamaño requerido.

30

En composiciones traslúcidas, que tienen un atractivo visual para el consumidor, se prefiere que las partículas sean macroscópicas, es decir, claramente visibles por separado a simple vista. Esto está en contraposición con la mayoría de las partículas de polvo abrasivas que tienen generalmente un tamaño de partícula promedio por debajo de 0,3 mm y en la gran mayoría de los casos de como máximo 0,1 mm (100 μm), o incluso menos de 0,05 mm, que también se contemplan en el contexto de la invención para composiciones opacas.

35

Por tanto, para composiciones traslúcidas las partículas según la invención tienen un tamaño de partícula promedio de entre 0,3 y 2,5 mm, preferiblemente de más de 0,5 y como máximo de 1,5 mm, mientras que para composiciones opacas se prefiere un tamaño de partícula menor de 0,3 mm.

40

Además, el atractivo visual de las composiciones se potencia considerablemente si las partículas son de tamaño de

45

partícula bastante uniforme, es decir, tienen todas un tamaño de partícula dentro del intervalo de más o menos el 70% del tamaño de partícula promedio, preferiblemente dentro de un intervalo de más o menos el 50%, más preferiblemente más o menos el 30%.

5 El atractivo visual de las partículas, y por tanto de la composición total, se potencia adicionalmente si las partículas tienen una determinada esfericidad mínima, de manera que la razón entre el diámetro más largo y el más corto de una partícula en cualquier dirección es como máximo de 3:1, preferiblemente como máximo de 2:1 o incluso de 1,5:1. Se prefieren particularmente partículas con una forma redonda, preferiblemente una forma redonda lisa. Tales partículas pueden prepararse por procesos de formación de perlas que comprenden preparar una masa fundida del material de la partícula, convertirla en gotas, que después de eso se enfrían en un flujo de gas (aire). Por tanto, se conocen en la técnica diversos procesos y equipos adecuados y pueden aplicarse a los abrasivos orgánicos, siempre que sean de punto de fusión suficientemente bajo. Los polvos de alto punto de fusión tales como los polvos abrasivos inorgánicos pueden convertirse en partículas conformadas adecuadamente por diversos procesos de aglomeración conocidos en la técnica, si es necesario usando un aglutinante de aglomeración.

10 Aunque las composiciones de limpieza según la invención pueden consistir en un líquido incoloro y partículas sólidas que tienen su color natural (en muchos casos blanco), las composiciones son considerablemente más atractivas para el consumidor si el líquido y las partículas tienen colores claramente diferentes. Pueden tener diferentes tonalidades del mismo color, por ejemplo, partículas azul oscuro en un líquido azul claro, o preferiblemente el líquido y las partículas tienen colores que contrastan, por ejemplo, partículas blancas en un líquido azul, verde o amarillo o viceversa, o partículas coloreadas en un líquido de color diferente.

COMPONENTES OPCIONALES

25 La composición puede comprender además perfumes, blanqueadores, agentes antibacterianos, fluoropolímeros y materiales repelentes de insectos.

El perfume puede ser cualquier composición de perfume soluble o miscible en agua que puede obtenerse comercialmente.

30 Adicionalmente pueden añadirse adyuvantes de mejora de la limpieza y el brillo conocidos en la técnica, tales como 2-fenoxietanol (disponible comercialmente como Dowanol de Dow) en una concentración del 0,05 - 0,5% en peso de la composición.

35 pH

El pH de la composición según la invención es de entre 3 y 5.

40 Sin querer restringirse a la teoría, se cree que cuando se prepara la composición, el PAC y el ácido graso se disocian y se unen parcialmente, haciendo que la mezcla del PAC ácido y el jabón alcalino proporcione un pH global de entre 3 y 5.

45 Se cree que las sales de aluminio forman especies hidratadas cargadas positivamente diferentes en agua en pH ácido, por ejemplo: $Al_2(OH)_2^{4+}$ y $Al_3(OH)_4^{5+}$. El poli(cloruro de aluminio) también puede formar $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ en disolución, mientras que el ácido graso tiene un pK_a de 4,5, dando un intervalo de pH de 3-5 en la mezcla. Se cree que esto provoca la precipitación del compuesto hidrófobo sobre la superficie.

Disolventes

50 La composición es preferiblemente un líquido acuoso, sin embargo, también se contemplan formulaciones preparadas en disolventes mixtos que comprenden alcoholes, incluyendo metanol, etanol y/o isopropanol, en las que la razón de agua con respecto a disolvente es de 20:1 a 99:1.

Proceso de tratamiento de la superficie

55 La invención proporciona un proceso para el tratamiento de un sustrato que comprende las etapas en secuencia de aplicar la composición según la invención a una superficie dura y dejar que se seque la superficie, en el que la superficie no se enjuaga entre estas etapas.

60 Normalmente la superficie se somete a la deposición de suciedad después del tratamiento.

Se halló que la superficie es más repelente a las manchas acuosas cuando se trata con la composición de la invención.

65 Como etapa adicional, la superficie puede limpiarse de nuevo con la composición de tratamiento según la invención u otra composición, preferiblemente con la composición de tratamiento según la invención.

Formato del producto

5 La composición puede estar envasada en forma de cualquier composición líquida comercialmente disponible; normalmente en forma de una botella que contiene el líquido.

10 La composición se aplica preferiblemente por medio de un aplicador de pulverizador de gatillo. La aplicación de pulverizador de gatillo permite el uso rápido y fácil por parte del consumidor y además lleva una cantidad adecuada de aire a la composición, lo que ayuda a la formación de espuma.

15 Por consiguiente, las composiciones de la invención pueden almacenarse en y dispensarse mediante cualquier medio adecuado, pero se prefieren particularmente aplicadores de pulverizador. También son posibles dispensadores de bomba (ya sean bombas pulverizadoras o no pulverizadoras). Por tanto, la presente invención proporciona un recipiente para un limpiador líquido de superficies duras, comprendiendo el recipiente un depósito que contiene la composición de limpieza de superficies duras de la invención, y un dispensador de pulverizador para dispensar la composición en forma de una pulverización. El dispensador de pulverizador es preferiblemente un pulverizador de gatillo pero puede ser cualquier medio mecánico para eyectar el líquido en forma de pulverización o aerosol.

20 La invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Materiales:

25

PAC:	Poli(cloruro de aluminio) (de Grasim, India)
Jabón:	DCFA (sal de Na de ácido graso de coco destilado, de Godrej Industries Ltd., India)
Silicona:	Polimetilhidrosiloxano (PMHS) (de Aldrich, EE.UU.); poldimetilsiloxano (PDMS)
Agua:	Agua destilada (de Scientific Distillery, Bangalore)
NI	Alcohol etoxilado no iónico (EO3, EO7 y EO3:EO7 = 1:1, EO5): EO = óxido de etileno
Abrasivo:	Sílice
PVA:	Poli(alcohol vinílico) (de Aldrich)
Zn ₂ NO ₃	Nitrato de zinc hexahidratado (de Merck)
CaCl ₂	Cloruro de calcio dihidratado (de Merck)
FeCl ₃	Cloruro férrico (o cloruro de hierro (III), de Merck)
Tensioactivo catiónico:	Cloruro de cetilpiridinio (CPC)

Modo de aplicación del aceite:

30 Se aplicaron 25 microlitros de aceite de oliva (Bertolli) sobre un portaobjetos de microscopio de vidrio uniformemente. Se aplicaron 0,5 ml de la formulación sobre la superficie de vidrio. La capa de líquido se dejó sobre la superficie de vidrio durante ~30 segundos. La superficie de vidrio se limpió con un papel tisú hasta que quedó completamente seca.

Prueba para la repelencia de agua (hidrofobicidad):

35 Se midió el ángulo de contacto de la gota sésil usando un goniómetro Kruss colocando una gota de agua destilada de 10 microlitros sobre el portaobjeto de vidrio. Se analizó el ángulo mediante el software Image J usando el complemento Drop Snake. Ángulos de contacto mayores de 60 se consideran buenos, se prefieren mayores de 75.

Prueba para la limpieza (eliminación de aceite mediante medición del brillo):

40 Se midió el brillo de los portaobjetos de vidrio después del tratamiento usando un medidor de brillo a un ángulo de reflexión de 60 grados contra un fondo negro (RGB = 0,0,0). Valores de brillo mayores de 100 se consideran aceptables, y mayores de 110 buenos.

45 **EJEMPLO 1:** Efecto sobre el ángulo de contacto y la limpieza de suciedad oleosa de portaobjetos de vidrio.

En este experimento se compara el efecto de la composición según la invención (Ej1) con diferentes combinaciones de los mismos componentes, en donde al menos uno es PAC, jabón, silicona o tensioactivo (ejemplos comparativos

A a G).

Conjunto	PAC, % en peso	Jabón, % en peso	PDMS, % en peso	PVA, % en peso	EO, % en peso	Ángulo de contacto	Brillo a 60º
A	0	0	0	0,05	0	26	109
B	0,6	0	0	0,05	0	72	104
C	0	0,6	0	0,05	0	53	115
D	0	0	0,1	0,05	0	62	103
E	0	0	0	0,05	0,1	29	118
F	0,6	0,6	0,1	0,05	0	82	113
G	0,6	0,6	0	0,05	0	74	112
Ej 1	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	82	128

5 La tabla muestra que la composición según la invención tiene mejores prestaciones que cualquiera de las combinaciones en las que falta uno de los componentes.

EJEMPLO 2: Efecto del tipo de EO no iónico sobre la repelencia de manchas y la limpieza:

10 En este ejemplo se comparan las composiciones de los ejemplos Ej2-Ej4 con cantidades diferentes de PAC y jabón, mientras que también demuestra que diferentes tipos de tensioactivos no iónicos proporcionan resultados similares.

Conjunto	PAC, % en peso	Jabón, % en peso	PDMS, % en peso	PVA, % en peso	Abrasivo, % en peso	EO3, % en peso	EO7, % en peso	Ángulo de contacto	Brillo a 60º
Ej2a	0,04	0,04	0,1	0,05	0,1	0,1	0	74	130
Ej2b	0,04	0,04	0,1	0,05	0,1	0	0,1	72	126
Ej2c	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,1	0	81	120
Ej3	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0	0,1	83	123
Ej4	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,05	0,05	82	128

15 El tipo de EO no tiene ningún efecto sobre las prestaciones, mientras que la tabla anterior indica que diferentes concentraciones de PAC y jabón varían las prestaciones sobre la repelencia de manchas (ángulo de contacto).

EJEMPLO 3: Efecto de la cantidad de EO no iónico sobre la repelencia de manchas y la limpieza

20 En este ejemplo se demostró que la cantidad de tensioactivo no iónico debe ser de más del 0,05% en los ejemplos Ej5-Ej8 en comparación con el ejemplo J comparativo. Un ejemplo comparativo adicional (K) que muestra el tensioactivo no iónico y el PVA dentro del rango reivindicado, pero sin PAC y jabón, también se muestra que proporciona un mal resultado sobre el ángulo de contacto (hidrofobicidad).

Conjunto	PAC, % en peso	Jabón, % en peso	PDMS, % en peso	PVA, % en peso	Abrasivo, % en peso	EO3:EO7 (1:1), % en peso	Ángulo de contacto	Brillo a 60º
J	0	0,6	0	0	0	0	24	116
Ej5	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,05	78	111
Ej6	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,25	80	126
Ej7	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,5	64	128
Ej8	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,75	50	131
K	0	0	0	0,05	0,1	0,25	26	104

25 La variación del tensioactivo no iónico muestra que la mejor limpieza se obtiene con al menos el 0,05% de tensioactivo, mientras que la mejor repelencia de las manchas se obtiene con el 0,05 - 0,5% de tensioactivo, aunque todavía se obtienen resultados aceptables a concentraciones de tensioactivo superiores.

Se halló que cantidades superiores de tensioactivo (moléculas anfífilas) son perjudiciales para la hidrofobicidad

debido a su orientación relativa en la superficie.

EJEMPLO 4: Efecto del tipo de tensioactivo sobre la repelencia de manchas y la limpieza:

- 5 En estos ejemplos se comparan tensioactivo no iónico (Ej9) y catiónico (Ej10) con un tensioactivo aniónico (comparativo M).

Conjunto	PAC, % en peso	Jabón, % en peso	PDMS, % en peso	PVA, % en peso	Abrasivo, % en peso	Tens.	Tens., % en peso	Ángulo de contacto	Brillo a 60º
Ej9	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	EO3:EO7 = 1:1	0,25	80	126
Ej10	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	CPC	0,25	78	117
M	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	NaLAS	0,25	68	67

- 10 Los resultados indicados anteriormente muestran que el tensioactivo aniónico no proporciona un ángulo de contacto o limpieza (brillo) suficientemente alto.

EJEMPLO 5: Efecto del pH de la formulación de tratamiento sobre la repelencia de manchas y la limpieza:

- 15 La tabla a continuación muestra composiciones dentro del intervalo de pH según la invención (Ej10 y Ej11), en comparación con los ejemplos comparativos N, O y P, fuera del intervalo reivindicado.

Conjunto	PAC, % en peso	Jabón, % en peso	PDMS, % en peso	PVA, % en peso	Abrasivo, % en peso	EO3:EO7 (1:1), % en peso	pH	Ángulo de contacto	Brillo a 60º
N	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,1	2	76	101
Ej10	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,1	4	80	122
Ej11	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,1	5	77	121
O	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,1	6	38	122
P	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,1	8	29	131

La repelencia de manchas disminuye a alto pH y así el pH preferido es <6.

- 20 *EJEMPLO 6:* Efecto de la combinación de PVA y EO sobre la repelencia de manchas y la limpieza

En este ejemplo se comparan diferentes razones de tensioactivo y PVA.

Conjunto	PAC, % en peso	Jabón, % en peso	PDMS, % en peso	PVA, % en peso	Abrasivo, % en peso	EO3:EO7 (1:1), % en peso	Ángulo de contacto	Brillo a 60º
Q	0,6	0,6	0,1	0,80	0,1	0	85	122
Ej12	0,6	0,6	0,1	0,75	0,1	0,05	85	127
Ej13	0,6	0,6	0,1	0,65	0,1	0,15	84	129
Ej14	0,6	0,6	0,1	0,55	0,1	0,25	83	130
Ej15	0,6	0,6	0,1	0,45	0,1	0,35	69	131
Ej16	0,6	0,6	0,1	0,35	0,1	0,45	67	131
Ej17	0,6	0,6	0,1	0,25	0,1	0,55	62	132
Ej18	0,6	0,6	0,1	0,15	0,1	0,65	56	132
Ej19	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,75	49	134

- 25 La tabla anterior muestra que para limpiar se requiere una cantidad mínima de tensioactivo no iónico para limpiar.

Aunque se logra una hidrofobicidad aceptable con concentraciones de tensioactivo superiores, los mejores resultados se obtienen con menos del 0,5% de tensioactivo, y una razón de PVA:tensioactivo de al menos 1:1.

- 30 *EJEMPLO 7:* Razón de PAC con respecto a jabón

ES 2 535 020 T3

En este ejemplo se comparan diferentes razones de PAC y jabón.

Conjunto	PAC, % en peso	jabón, % en peso	PDMS, % en peso	PVA, % en peso	Abrasivo, % en peso	EO3:EO7 (1:1), % en peso	Ángulo de contacto	Brillo a 60°
R	0,2	0,6	0,1	0,05	0,1	0,25	35	128
Ej20	0,4	0,6	0,1	0,05	0,1	0,25	72	126
Ej21	0,6	0,6	0,1	0,05	0,1	0,25	79	127
Ej22	0,6	0,4	0,1	0,05	0,1	0,25	76	125
S	0,6	0,2	0,1	0,05	0,1	0,25	52	113

- 5 La tabla anterior muestra que se obtienen buenos resultados para tanto el ángulo de contacto (hidrofobicidad) como la limpieza (brillo) cuando la razón de PAC:jabón es de entre 3:2 (Ej22) y 2:3 (Ej20). Los mejores resultados se obtienen a 1:1 (Ej21).

EJEMPLO 8: Comparación del aceite de silicona

- 10 En este ejemplo se demuestra el beneficio de diferentes aceites de silicona.

Conjunto	PAC, % en peso	Jabón, % en peso	Aceite de silicona (0,1% en peso)	PVA, % en peso	Abr, % en peso	EO3:EO7 (1:1, % en peso)	Ángulo de contacto	Brillo a 60°
Ej23	0,6	0,6	PMHS	0,05	0,1	0,1	81	128
Ej24	0,6	0,6	decametil-ciclopenta-siloxano	0,05	0,1	0,1	80	129
Ej25	0,6	0,6	dimeticona (DC 200)	0,05	0,1	0,1	82	129

- 15 La tabla anterior muestra que se obtienen buenos resultados para tanto el ángulo de contacto (hidrofobicidad) como la limpieza (brillo) cuando se usan diferentes siloxanos (aceites de silicona definidos en la invención).

EJEMPLO 9: Ejemplo de metal mezclado (calcio)

- 20 En este ejemplo se compara el efecto de la composición de metal mezclado (PAC y cloruro de calcio), tanto dentro como fuera del intervalo de pH indicado.

Las composiciones se facilitan a continuación. Toda la composición contenía el 0,55% de PVA, el 0,1% de PDMS, el 0,1% de partículas abrasivas y el 0,25% de tensioactivo no iónico (EO3:EO7 1:1).

Conjunto	PAC, % en peso	CaCl ₂ , % en peso	Jabón, % en peso	PAC:Ca	pH	Ángulo de contacto	Brillo a 60°
Ej26	0,6	0	0,6		4	81	129
Ej27	0,54	0,06	0,6	9:1	4	82	126
*Ej28	0,3	0,3	0,6	1:1	4	80	123
*Ej29	0,36	0,24	0,6	3:2	4	80	122
T	0,24	0,36	0,6	2:3	4	56	123
U	0,06	0,54	0,6	1:9	4	38	112
V	0,54	0,06	0,6	9:1	6	43	121
W	0,3	0,3	0,6	1:1	6	39	118
X	0,36	0,24	0,6	3:2	6	45	116
Y	0,24	0,36	0,6	2:3	6	32	122
Z	0,06	0,54	0,6	1:9	6	36	121

* fuera del alcance de la invención

- 25 La tabla anterior demuestra que sistemas de metales mezclados, dentro de la razón de 9:1 a 3:2 para PAC:sales de metales, funcionan bien dentro del intervalo de pH de 3-5, mientras que otras razones, o un pH superior no proporcionan el ángulo de contacto con el agua requerido (es decir, no la hidrofobicidad requerida).

EJEMPLO 10: Ejemplo de metal mezclado (zinc)

5 En este ejemplo se compara el efecto de la composición de metal mezclado (PAC y nitrato de zinc), tanto dentro como fuera del intervalo de pH indicado.

Las composiciones se facilitan a continuación. Toda la composición contenía el 0,55% de PVA, el 0,1% de PDMS, el 0,1% de partículas abrasivas y el 0,25% de tensioactivo no iónico (EO3:EO7 1:1).

Conjunto	PAC, % en peso	Nitrato de zinc, % en peso	Jabón, % en peso	PAC:Zn	pH	Ángulo de contacto	Brillo a 60°
Ej30	0,6	0	0,6		4	81	128
Ej31	0,54	0,06	0,6	9:1	4	83	128
*Ej32	0,3	0,3	0,6	1:1	4	80	125
*Ej33	0,36	0,24	0,6	3:2	4	81	124
AA	0,24	0,36	0,6	2:3	4	48	121
AB	0,06	0,54	0,6	1:9	4	35	119
AC	0,54	0,06	0,6	9:1	6	45	118
AD	0,3	0,3	0,6	1:1	6	42	122
AE	0,36	0,24	0,6	3:2	6	36	120
AF	0,24	0,36	0,6	2:3	6	30	118
AG	0,06	0,54	0,6	1:9	6	35	123

10 *fuera del alcance de la invención

La tabla anterior demuestra que sistemas de metales mezclados, dentro de la razón de 9:1 a 3:2 para PAC:sales de metales, funcionan bien dentro del intervalo de pH de 3-5, mientras que otras razones, o un pH superior no proporcionan el ángulo de contacto con el agua requerido (es decir, no la hidrofobicidad requerida).

15

EJEMPLO 11: Ejemplo de metal mezclado (hierro)

En este ejemplo se compara el efecto de la composición de metal mezclado (PAC y cloruro férrico), tanto dentro como fuera del intervalo de pH indicado.

20

Las composiciones se facilitan a continuación. Toda la composición contenía el 0,55% de PVA, el 0,1% de PDMS, el 0,1% de partículas abrasivas y el 0,25% de tensioactivo no iónico (EO3:EO7 1:1).

Conjunto	PAC, % en peso	Cloruro férrico, % en peso	Jabón, % en peso	PAC:Fe	pH	Ángulo de contacto	Brillo a 60°
Ej34	0,6	0	0,6		4	81	128
Ej35	0,54	0,06	0,6	9:1	4	81	123
*Ej36	0,3	0,3	0,6	1:1	4	82	120
*Ej37	0,36	0,24	0,6	3:2	4	80	126
AH	0,24	0,36	0,6	2:3	4	39	119
AI	0,06	0,54	0,6	1:9	4	35	114
AJ	0,54	0,06	0,6	9:1	6	46	121
AK	0,3	0,3	0,6	1:1	6	45	128
AL	0,36	0,24	0,6	3:2	6	37	120
AM	0,24	0,36	0,6	2:3	6	35	121
AN	0,06	0,54	0,6	1:9	6	36	124

*fuera del alcance de la invención

25

ES 2 535 020 T3

La tabla anterior demuestra que sistemas de metales mezclados, dentro de la razón de 9:1 a 3:2 para PAC:sales de metales, funcionan bien dentro del intervalo de pH de 3-5, mientras que otras razones, o un pH superior no proporcionan el ángulo de contacto con el agua requerido (es decir, no la hidrofobicidad requerida).

REIVINDICACIONES

1. Composición para el tratamiento de superficies duras, que comprende:
- 5 a) el 0,01-1% en peso de poli(cloruro de aluminio) (PAC),
b) el 0,01-1% en peso de jabón de ácido graso C8-C18,
c) el 0,05-1% en peso de un tensioactivo seleccionado de tensioactivos no iónicos o tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario,
10 d) el 0,05-1% en peso de PVA (poli(alcohol vinílico)), y
e) el 0,1-1% en peso de un aceite de silicona cuaternaria;
15 en la que:
a) la composición tiene un pH de entre 3 y 5, y
20 b) la razón de PAC:jabón es de entre 3:2 y 2:3.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que la razón de PVA:tensioactivo es de al menos 1:1, preferiblemente de entre 1:1 y 15:1.
- 25 3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico de alcohol graso etoxilado que tiene una cadena de alquilo C9-C15 y que comprende entre 3 y 12 grupos óxido de etileno (EO).
- 30 4. Composición según la reivindicación 1, en la que la composición comprende además un material abrasivo.
5. Composición según la reivindicación 4, en la que el abrasivo se selecciona de abrasivos inorgánicos incluyendo sílice, silicatos o polímeros abrasivos, incluyendo polietileno, polipropileno y policarbonato.
- 35 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además el 0,01-1% en peso de una segunda sal de metal, seleccionada de sales de metales bivalentes y trivalentes, en la que la razón del PAC con respecto a la segunda sal de metal está en el intervalo de 9:1 a 3:2.
7. Proceso para tratar un sustrato, que comprende las etapas en secuencia de:
- 40 a) aplicar la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 a una superficie dura,
b) dejar secar la superficie;
en el que la superficie no se enjuaga entre las etapas (a) y (b).
- 45 8. Composición de limpieza embotellada que comprende las composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.
9. Botella según la reivindicación 8, equipada con un dispensador de pulverizador de gatillo.