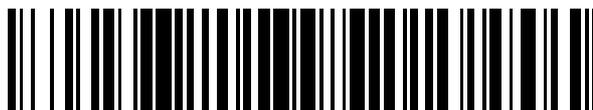


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 869**

51 Int. Cl.:

C11D 3/02 (2006.01)

C11D 3/10 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2008 E 08172703 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 2206766**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CERMENATI, LAURA y
VERSTRAETEN, WILLIAM

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 560 869 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

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a composiciones líquidas para limpiar diversos tipos de superficies duras tales como las superficies duras que se encuentran en los hogares, por ejemplo, en cuartos de baño, inodoros, garajes, caminos de entrada para coches, sótanos, jardines, cocinas, etc. Más en particular, las composiciones de la presente invención proporcionan buena capacidad de eliminación de depósitos calcáreos (es decir, eliminación de depósitos calcáreos puros y/o de suciedad que contiene depósitos calcáreos), y muestran al mismo tiempo un buen perfil de protección de superficie de la superficie tratada, es decir, una corrosividad reducida o incluso ausencia de corrosividad.

15 Antecedentes de la invención

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.

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 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".

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 para las composiciones limpiadoras de superficies duras, el ácido fórmico ha sido identificado como un ácido que proporciona una buena eficacia de eliminación de depósitos calcáreos.

Sin embargo, existen algunas limitaciones respecto a la comodidad de uso de las composiciones ácidas utilizadas como limpiador de superficies duras. De hecho, se sabe que algunas superficies duras, tales como el esmalte y algunos metales, p. ej., el acero inoxidable y el aluminio, son sensibles a los ácidos y pueden verse seriamente dañadas por las composiciones ácidas utilizadas para limpiar dichas superficies. En particular, se ha descubierto que las composiciones limpiadoras de superficies duras basadas en ácido fórmico muestran un perfil de protección de superficies que todavía puede mejorarse. De hecho, dichas composiciones limpiadoras de superficies duras basadas en ácido fórmico pueden seguir siendo corrosivas para la superficie tratada.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición limpiadora de superficies duras ácida y líquida que proporcione una buena capacidad de eliminación de depósitos calcáreos y que muestre al mismo tiempo un buen perfil de protección de superficies de la superficie tratada. En particular, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición limpiadora líquida de superficies duras que comprende ácido fórmico que proporcione una capacidad de eliminación de depósitos calcáreos aceptable, especialmente cuando se compara con otras composiciones (que tengan niveles similares de acidez libre) que tienen un pH más alto o bajo tal como se reivindica en la presente memoria y que comprenden ácido fórmico solo o en combinación con otro ácido (como el ácido fosfórico) al tiempo que tienen un perfil mejorado de protección de superficies en la superficie tratada en comparación con dichas otras composiciones que comprenden ácido fórmico solo o en combinación con otro ácido (como el ácido fósforo).

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 vidriada y no vidriada, esmalte, acero inoxidable, Inox®, Formica®, vinilo, vinilo sin cera, linóleo, melamina, vidrio o plástico.

Técnica anterior

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. En WO 2006/136774 se describen composiciones limpiadoras acuosas de superficies duras, que comprenden ácido fórmico y tensioactivo no iónico, que son eficaces en la limpieza de manchas de espuma de jabón de superficies duras. En DE-A-4317104 se describen limpiadores sanitarios que contienen compuestos orgánicos inhibidores del crecimiento de gérmenes, y métodos para su uso. En WO 2008/015381 se describen composiciones limpiadoras ácidas, acuosas, espesadas, de superficies duras que están particularmente adaptadas para limpiar aparatos del inodoro, que comprenden al menos un tensioactivo superhumectante que está basado en un tensioactivo no iónico de alcohol etoxilado de rango estrecho que tiene dos puntos de enturbiamiento. En US-A-4199469 se describen composiciones que comprenden ácido fórmico para limpiar depósitos de agua potable con dichas composiciones. En WO 2006/005919 se describe un método para eliminar e impedir la deposición de depósitos calcáreos de agua dura en lavadoras. En DE-A-2653448 se describe el uso de una composición que comprende ácido fórmico para conservar sustratos contra una degradación microbiana. En EP-A-1580258 se describen composiciones líquidas para la limpieza de superficies duras, que comprenden ácido fórmico.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición limpiadora líquida ácida de superficies duras que tiene un pH de 2 a 2,5 y que comprende de 1% a 8% en peso de ácido fórmico, de 2% a 10% en peso de ácido cítrico, un material alcalino, y de 0,1% a 15% en peso de un tensioactivo no iónico.

La presente invención también abarca un proceso para limpiar una superficie dura o un objeto, preferiblemente para eliminar depósitos calcáreos de dicha superficie dura o 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 limpiar dicha superficie dura u objeto, y después aclarar dicha superficie dura o dicho objeto.

Descripción detallada de la invención

La composición limpiadora de superficies duras ácida líquida

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

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% en peso de la composición total de agua, preferiblemente de 75% a 95% y, más preferiblemente, de 80% a 95%.

Las composiciones líquidas de la presente invención son ácidas y tienen un pH comprendido de 2,0 a 2,5, más preferiblemente de 2,1 a 2,5, aún más preferiblemente 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 con preferencia creciente en el orden dado, de 2,0, 2,1 o 2,2. El pH de las composiciones limpiadoras de la presente memoria, medido a 25 °C, es con preferencia creciente en el orden dado, de 2,5, 2,4 o 2,3.

Preferiblemente, el pH de las composiciones limpiadoras de la presente invención, medido a 25 °C es, con preferencia creciente en el orden dado, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4 o 2,5.

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 amoníaco, carbonato amónico, base de colina. Preferiblemente, la fuente de alcalinidad es el hidróxido sódico o el hidróxido potásico, preferiblemente el hidróxido sódico.

De forma típica la cantidad de material alcalino es de 0,001% a 20% en peso, preferiblemente de 0,01% a 10% y más preferiblemente de 0,05% 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.

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.

5 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 máximo 8 minutos).
10 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 comprenden preferiblemente un espesante, más preferiblemente un polímero de polisacárido (como se describe en la presente memoria más adelante) como espesante, aún más preferiblemente un espesante de polímero de polisacárido de tipo goma y con máxima preferencia goma xantano.

15 Ácido fórmico

Las composiciones según la presente invención comprenden ácido fórmico.

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

El ácido fórmico es comercializado por Aldrich.

25 Las composiciones de la presente invención pueden comprender de 1% a 8%, preferiblemente de 1% a 6%, más preferiblemente de 1% a 4%, aún más preferiblemente de 1% a 3%, aún más preferiblemente de 1% a 2% en peso de la composición total de ácido fórmico.

30 El solicitante ha encontrado de forma inesperada que mediante el uso de una composición que contiene ácido fórmico que tiene un pH de 2,0 a 2,5, el pH de dicha composición está en un rango óptimo para lograr una buena capacidad limpiadora al tiempo que sigue protegiendo la superficie dura tratada (es decir, mostrando una corrosividad reducida o incluso nula para la superficie tratada). De hecho, una composición que tenga un pH inferior a 2,0 será menos segura para la superficie dura tratada (es decir, corrosiva) y una composición que tenga un pH superior a 2,5 se comportará peor en términos de limpieza de la superficie dura. De hecho, el rango de pH
35 seleccionado representa el rango de pH para composiciones que contienen ácido fórmico, en donde se logra una combinación óptima de eliminación de depósitos calcáreos y de protección de superficies.

40 Por “perfil de protección para la superficie tratada” se quiere decir en la presente memoria que la composición muestra una corrosividad reducida o incluso nula en la superficie tratada.

De hecho, se ha descubierto que las composiciones limpiadoras ácidas líquidas acuosas que comprenden ácido fórmico y que tienen un pH de 2,0 a 2,5 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 distinto que comprende ácido fórmico solo o una combinación de ácido fórmico con un ácido, como el ácido fosfórico, a niveles comparables de acidez libre. Se ha descubierto además, de forma sorprendente, que las composiciones limpiadoras líquidas ácidas acuosas que comprenden ácido fórmico, proporcionan un perfil mejorado de protección de superficie sobre la superficie tratada con la composición limpiadora de superficies duras (es decir, los daños ocasionados a la superficie tratada son menores), en comparación con la capacidad de eliminación de depósitos calcáreos obtenida por una composición similar que tiene un pH distinto que comprende ácido fórmico solo o bien una combinación de ácido fórmico con un ácido, como el ácido fosfórico, a niveles comparables de acidez libre.

55 También se describe el uso, en una composición limpiadora líquida ácida de superficies duras, de ácido fórmico a un pH de 2 a 2,5, para proporcionar capacidad de eliminación de los depósitos calcáreos, al tiempo que proporciona una buena protección superficial a la superficie dura tratada.

60 Se consigue una buena capacidad de eliminación de depósitos calcáreos 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.

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.

Los ingredientes opcionales adecuados para su uso en la presente memoria incluyen otros ácidos, preferiblemente ácido acético y/o ácido láctico, agentes quelantes, 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, 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.

El ácido láctico está comercializado por Aldrich o Purac.

Las composiciones según la presente invención pueden comprender hasta un 10% en peso de la composición total de ácido láctico, preferiblemente de 0,1% a 6%, más preferiblemente de 0,2% a 4%, aún más preferiblemente de 0,2% a 3%, y con máxima preferencia de 0,5% a 2%.

Ácido acético

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

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

Las composiciones de la presente invención pueden comprender de 0,1% a 30%, preferiblemente de 2% a 20%, más preferiblemente de 3% a 15%, con máxima preferencia de 3% a 10%, en peso de la composición total de ácido acético.

En una realización alternativa de la presente memoria, las composiciones de la presente invención pueden comprender de 0,1% a 5%, preferiblemente de 0,1% a 3%, más preferiblemente de 0,1% a 2%, con máxima preferencia de 0,5% a 2%, en peso, de la composición total de ácido acético.

Ácido cítrico

Las composiciones de 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 2% a 10%, en peso de la composición total de ácido cítrico.

Agente quelante

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.

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-trimetilenfosfonatos (NTP), etilen-diamino-tetra-metilen-fosfonatos y dietilen-triamino-pentametilen-fosfonatos (DTPMP). Los compuestos de fosfonato pueden estar presentes en forma ácida o como sales de diferentes cationes en alguno o en todos sus grupos funcionales ácidos.

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 comercial DEQUEST®.

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

Un agente quelante biodegradable preferido para su uso en la presente invención es el ácido etilen-diamino-N,N'-disuccínico, o sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, de amonio o de amonio sustituido del mismo o mezclas de los mismos. Los ácidos etilendiamino-N,N'-disuccínicos, especialmente el isómero (S,S), se encuentran ampliamente descritos en la patente de US-4.704.233, otorgada el 3 de noviembre de 1987 a Hartman y Perkins. Los ácidos etilendiamino N,N'-disuccínicos son comercializados, por ejemplo, por Palmer Research Laboratories con el nombre comercial ssEDDS®.

Entre los aminocarboxilatos adecuados para su uso en la presente invención se incluyen etilendiamino-tetraacetatos, dietilén-triamino-pentaacetatos, dietilén-triamino-pentaacetatos (DTPA), N-hidroxietilén-diamino-triacetatos, nitrilotriacetatos, etilendiamino-tetrapropionatos, trietiléntetraamino-hexaacetatos, etanol-diglicinas, ácido propilendiamino-tetracético (PDTA) y ácido metil-glicín diacético (MGDA), ambos en su forma ácida, o en sus formas de sal de metal alcalino, de amonio o de amonio sustituido. Los aminocarboxilatos especialmente adecuados para su uso en la presente invención son el ácido dietiléntriamino-pentaacético, el ácido propilendiamino-tetraacético (PDTA) comercializado, por ejemplo, por BASF con el nombre comercial Trilon FS®, y el ácido metil-glicino-diacético (MGDA).

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.

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

Las composiciones de la presente invención comprenden un tensioactivo no iónico, o una mezcla de los mismos. 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 considerablemente a mejorar la capacidad de eliminación de espuma de jabón grasienta.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender de 0,1% a 15%, más preferiblemente, de 1% a 10%, aún más preferiblemente de 1% a 5%, y con máxima preferencia de 1% a 3%.

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 en los que figuran diferentes tensioactivos, incluidos los tensioactivos no iónicos.

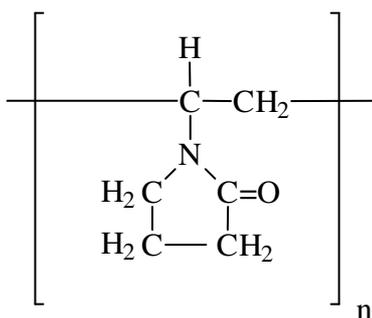
Por tanto, los alcoholes alcoxilados preferidos para su uso en la presente invención son tensioactivos no iónicos según la fórmula RO(E)_e(P)_pH, donde R es una cadena hidrocarbonada de 2 a 24 átomos de carbono, E es óxido de etileno y P es óxido de propileno, y donde e y p, que representan el grado 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.

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 comercial Dobanol® o por BASF con el nombre comercial Lutensol®.

Homopolímero o copolímero de vinilpirrolidona

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

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



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.

5 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.

10 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 comercializados por BASF Cooperation incluyen Sokalan HP165®, Sokalan HP 12®, Luviskol K30®, Luviskol K60®, Luviskol K80®, Luviskol K90®; otros homopolímeros de vinilpirrolidona conocidos por el experto en el campo de los detergentes (véase 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.

20 Entre los monómeros insaturados de alquileo de los copolímeros de la presente invención se incluyen ácidos dicarboxílicos insaturados tales como el ácido maleico, el ácido cloromaleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido citracónico, el ácido fenilmaleico, el ácido aconítico, el ácido acrílico, el N-vinilimidazol y el 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 estireno, estireno sulfonado, alfa-metilestireno, viniltolueno, t-butil estireno y monómeros similares bien conocidos.

25 Por ejemplo, los polímeros particularmente adecuados de N-vinilimidazol N-vinilpirrolidona de uso en la presente memoria tienen un intervalo de peso molecular 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".

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

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

40 Polímero polisacárido

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

45 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 xantano, goma gellan, goma guar, goma de algarrobo, goma tragacanto o derivados de los mismos, o mezclas de los mismos.

50 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, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroximetilcelulosa, goma de succinoglicano, goma xantano, goma gellan, goma guar, goma de algarrobo, goma tragacanto, derivados de los mencionados anteriormente y mezclas de los mismos. Preferiblemente, las composiciones de la presente invención comprenden un polímero polisacárido seleccionado del grupo que consiste en:

5 goma de succinoglicano, goma xantano, goma gellan, goma guar, goma de algarrobo, goma tragacanto, derivados de los anteriores y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, las composiciones de la presente memoria comprenden un polímero polisacárido seleccionado del grupo que consiste en: goma xantano, goma gellan, goma guar, derivados de los mencionados anteriormente, y mezclas de los mismos. Con máxima preferencia, las composiciones de la presente memoria comprenden goma xantano, derivados de la misma o mezclas de los mismos.

10 Los polímeros polisacáridos particularmente preferidos de uso en la presente memoria son la goma xantano y sus derivados. La goma xantano 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 xantano adecuadas son comercializadas por Rhodia con el nombre comercial Rhodopol T® y Rhodigel X747®. La goma de succinoglicano de uso en la presente memoria es comercializada por Rhodia con el nombre comercial Rheozan®.

15 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 xantano, 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 xantano, proporciona una excelente capacidad espesante sin reducir, o con una reducción marginal, la capacidad de eliminación de depósitos calcáreos. De hecho, las composiciones espesadas tienden habitualmente a presentar una reducción de la capacidad de eliminación de suciedad/manchas (lo que a su vez 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 cuando se utilizan los polímeros polisacáridos o mezclas de los mismos de la presente invención, y preferiblemente la goma xantano, como espesantes para las composiciones de la presente invención, la reducción de la capacidad de eliminación de suciedad/manchas se reduce sustancialmente o incluso se anula.

35 Además, sin pretender imponer ninguna teoría, se ha observado que los homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona, preferiblemente el homopolímero de vinilpirrolidona, y los polímeros polisacáridos, preferiblemente la goma xantano o derivados de la misma, descritos en la presente memoria, cuando se añaden 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, se reduce o incluso se elimina la formación de marcas de agua y/o depósitos calcáreos después del secado.

40 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 proporcionando, por tanto, superficies con un brillo duradero.

45 Otra ventaja adicional relacionada con el uso de los homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona y los polímeros polisacáridos en las composiciones ácidas de la presente invención es que, al adherirse a la superficie rígida haciéndola más hidrófila, las propias superficies se suavizan (esto puede percibirse tocando dichas superficies), lo que contribuye a transmitir una percepción de una superficie perfectamente desincrustada.

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

Otro polímero modificador de la superficie

55 Las composiciones de la presente invención pueden también comprender un polímero modificador de la superficie distinto de los homopolímeros o copolímeros de vinilpirrolidona y de los polímeros polisacáridos descritos anteriormente en la presente memoria.

60 La composición de la presente invención puede comprender hasta 5%, más preferiblemente de 0,0001% a 3%, aún 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.

65 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, la acumulación de espuma de jabón, depósitos calcáreos y/o incrustaciones minerales.

Pueden seleccionarse otros polímeros modificadores de la superficie adecuados 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 de modificación de la superficie de ion híbrido, copolímeros de polibetaína de modificación de la superficie de ion híbrido, polímeros de glicol silicona, y mezclas de los mismos.

5 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 modificadores de superficie de ion híbrido adecuados que consisten en restos carboxilato y restos catiónicos permanentes, copolímeros de tipo polisulfobetaina modificadores de superficie de ion híbrido y copolímeros de tipo polibetaína modificadores de superficie de ion híbrido son comercializados por Rhodia en su serie de polímeros Mirapol SURF S.

15 Los copolímeros alternativos de modificación de la superficie se describen en la EP-A-2025743 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.

20 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 "Glicol de silicona".

Los polímeros de glicol de silicona son comercializados por General Electric, Dow Corning y Witco (ver EP-A-1473355 y EP-A-1473356 para una lista extensa de nombres comerciales de polímeros de glicol de silicona).

25 En una realización muy preferida según la presente invención, el polímero de glicol de silicona de la presente invención es un copolímero silicona-poliéter, comercializado con el nombre registrado SF 1288® por GE Bayer Silicones.

Inactivador de radicales

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

35 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 mezclas de los mismos. 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 comercial de Nipanox S1®.

40 Los inactivadores de radicales, cuando se utilizan, pueden estar de forma típica presentes en la presente memoria en cantidades de hasta 10%, y preferiblemente de 0,01% 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

45 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

55 Las composiciones de la presente invención pueden comprender además un disolvente o una mezcla de los mismos, como ingrediente opcional. Los disolventes de uso 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 glicol éter alcoxilado (como el n-butoxi-propoxi-propanol (n-BPP)) o una mezcla de de los mismos.

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

Tensioactivo adicional

65 Las composiciones de la presente invención pueden comprender un tensioactivo adicional, o mezclas de los mismos, además del tensioactivo no iónico 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 de uso en la presente invención incluyen tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos de ion híbrido y mezclas de los mismos.

5 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%. En la presente invención pueden utilizarse diferentes tensioactivos, incluidos tensioactivos aniónicos, catiónicos, de ion híbrido o anfóteros. También pueden utilizarse mezclas de dichos tensioactivos sin desviarse del ámbito de la presente invención.

10 Los tensioactivos preferidos para su uso en la presente invención son los tensioactivos aniónicos y de ion híbrido, dado que proporcionan a las composiciones de la presente invención una excelente capacidad de limpieza de espuma de jabón grasa.

15 Pueden incluirse tensioactivos aniónicos 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 de los mismos, ayuda a disolver la suciedad en las composiciones de la presente invención.

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

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

30 Otros tensioactivos aniónicos útiles en la presente invención incluyen sales (incluyendo, por ejemplo, sales de sodio, potasio, amonio, y amonio sustituido tales como sales de monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina) de jabón, alquilsulfatos, alquilaril sulfatos, alquilsulfatos alcoxilados, olefinsulfonatos C8-C24, ácidos policarboxílicos sulfonados preparados por sulfonación del producto pirolizado de citratos de metal alcalinotérreo, p. ej., como se describe en la patente GB-1.082.179; alquiléster sulfonatos tales como metil-éster sulfonatos C14-16; acil glicerol sulfonatos, alquilfosfatos, isetionatos tales como los acilisetionatos, N-acil tauratos, alquilsuccinamatos, acilsarcosinatos, sulfatos de alquilpolisacáridos tales como los sulfatos de alquilpoliglucósidos (los compuestos no iónicos no sulfatados se describen más adelante), alquilpolietoxi carboxilatos tales como los de fórmula $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO-M+$ en donde R es un alquilo C8-C22, k es un número entero de 0 a 10, y M es un catión soluble formador de sales. También son adecuados ácidos resínicos y ácidos resínicos hidrogenados tales como colofonia, colofonia hidrogenada, y ácidos resínicos y ácidos resínicos hidrogenados presentes en o derivados de aceite de coníferas. Otros ejemplos se describen en "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I y II de Schwartz, Perry y Berch). Una diversidad de tensioactivos de este tipo se describe generalmente también en 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.

45 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 hidrófilos aniónicos típicos son los carboxilatos y los sulfonatos, si bien pueden utilizarse otros grupos como sulfatos, fosfonatos y similares.

50 Algunos ejemplos comunes de tensioactivos de ion híbrido (p. ej., betaína/sulfobetaína) se describen en US-2.082.275; US-2.702.279 y US-2.255.082.

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

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

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

5 Los detergentes anfóteros y anfólicos, que pueden ser catiónicos o aniónicos dependiendo del pH del sistema, están representados por detergentes tales como la dodecilbeta-alanina, las N-alquilaurinas tales como el preparado mediante reacción de la dodecilamina con isetonato de sodio según la patente US- 2.658.072, ácidos N-alquilaspárticos superiores como los producidos según se muestra en la US- 2.438.091, y los productos comercializados bajo el nombre comercial "Miranol" y descritos en la patente US- 2.528.378. Detergentes sintéticos adicionales y listados de sus fuentes comerciales pueden encontrarse en la obra de McCutcheon Detergents and Emulsifiers, ed. norteamericana 1980.

10 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, óxidos de dimetilamina C12-C16. Dichos óxidos de amina pueden ser comercializados por Clariant, Stepan y AKZO (con el nombre comercial Aromox®). Otros tensioactivos anfóteros adecuados para los fines de la invención son los tensioactivos de tipo fosfina o sulfóxido.

15 Tensioactivos catiónicos adecuados para el uso en 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 son los descritos en la patente US-4.228.044, concedida a Cambre el 14 de octubre de 1980.

20 Tinte

Las composiciones líquidas según la presente invención pueden estar coloreadas. Por tanto, pueden comprender un tinte o una mezcla de los mismos. Los tintes adecuados para su 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

30 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.

35 El proceso según la presente invención comprende las etapas de: aplicar una composición limpiadora de superficies duras ácida líquida de la presente invención sobre dicha superficie dura o dicho objeto; dejar actuar dicha composición sobre dicha superficie dura o dicho objeto; de forma opcional limpiar dicha superficie dura u objeto y/o proporcionar agitación mecánica, y después aclarar dicha superficie dura o dicho objeto.

40 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. 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 un baño, en un inodoro o en una cocina, sótanos, garajes así como en exteriores tales como muebles de jardín, equipos para el jardín, caminos de entrada para coches, etc.

50 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.

55 El proceso preferido para limpiar una superficie dura o un objeto (preferiblemente eliminando depósitos calcáreos de dicha superficie dura o de dicho objeto) comprende las etapas 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; de forma opcional limpiar dicha superficie dura u objeto con un instrumento apropiado, p. ej. una esponja; y por último preferiblemente aclarar dicha superficie con agua.

60 Aunque dicha superficie dura u objeto puede, de forma opcional, limpiarse y/o agitarse durante el proceso de la presente invención, 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 ausencia de una acción adicional de limpieza y/o agitación mecánica proporciona una comodidad de uso adicional para el usuario de las composiciones de la presente invención.

65 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 sumergir dicho objeto en un baño que comprende una composición según la presente invención, dejar dicho objeto en dicho baño para que actúe

la composición, 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; y después preferiblemente aclarar dicho objeto con agua.

- 5 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 forma pura.

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, en caminos de entrada para coches, sótanos, jardines, cocinas, etc., y preferiblemente en 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 otra grasa (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:

30 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. Se añaden 9,42 g de esta mezcla de suciedad orgánica 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 uniformemente sobre 8 baldosas esmaltadas de 7*25 cm sobre una placa caliente a 140 °C utilizando una pistola pulverizadora; esto permite la evaporación total 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.

45 Las composiciones sometidas a ensayo se aplican a una esponja húmeda, y se usan para limpiar las baldosas con un analizador de abrasión 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 una composición de referencia.

Método de ensayo para evaluar la protección / corrosividad de la superficie:

50 Se colocan 0,2 ml de la composición cuyo perfil de protección de superficie debe evaluarse sobre superficies duras delicadas (p. ej., sobre baldosa de esmalte azul y sobre aluminio). Posteriormente se cubre la superficie con un vidrio de reloj y se almacena a temperatura ambiente. Al cabo de 1 h de exposición, se retira el vidrio de reloj, se aclara la superficie dura con agua (con agua desmineralizada o con agua corriente) y se seca con un paño.

55 Los resultados del ensayo se registran tras realizar un examen visual (puntuación visual) con una escala del 0 al 6 (con 0= no dañada; 1 = daño posiblemente visible; 2= daño visible menor; 3= daño visible; 4= daño visible fuerte; 5= daño visible muy fuerte; 6= daño severo).

Ejemplos

65 Las composiciones siguientes se prepararon con los ingredientes indicados 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 otro modo definir el ámbito de la presente invención.

Los ejemplos I-XIII están fuera del rango reivindicado.

Ejemplos:	I	II	III	IV	V	VI
<u>Ácidos</u>						
Acido fórmico	8,0	2,0	6,0	2,0	4,0	3,0
<u>Material alcalino:</u>						
NaOH – para pH:	2,0	2,2	2,5			
KOH – para pH:				2,2	2,9	2,5
<u>Agua</u>	----- hasta 100% -----					

Ejemplos:	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
<u>Ácidos</u>									
Ácido fórmico	4,0	2,0	1,8	1,8	2,5	2,0	2,0	2,0	4,0
Ácido acético	-	3,5	8,0	8,0	3,0	6,0	7,0	-	-
Ácido cítrico	-	-	-	-	-	-	-	8,0	2,0
Ácido láctico	-	-	-	1,0	2,0	-	1,0	-	1,5
<u>Tensioactivos</u>									
Neodol 91-8®	0,5	2,2	2,2	2,2	1,5	0,45	2,5	1,8	2,0
Safol 23® sulfatado	2,0	-	-	-	1,0	2,0	-	-	-
<u>Polímeros:</u>									
Kelzan T	0,40	0,25	0,25	0,25	0,25	0,10	0,40	0,30	0,25
PVP	0,25	0,05	0,05	0,25	0,05	-	0,25	0,10	0,05
<u>Disolvente:</u>									
n-BPP	1,0	-	-	-	2,0	-	-	-	-
<u>Varios:</u>									
BHT	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05	-	0,03	-	0,05
Perfume	0,05	0,50	0,20	0,50	0,05	0,50	0,25	0,20	0,25
Tinte	0,01	0,005	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	-	0,005
<u>Material alcalino:</u>									
KOH – para pH:	2,3	-	2,9	2,8	2,8	-	-	-	-
NaOH – para pH:	-	2,2	-	-	-	2,5	2,3	2,0	2,2
<u>Agua:</u>	----- hasta 100% -----								

El ácido fórmico, el ácido láctico y el ácido acético 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 C₁₂₋₁₃ sulfatado ramificado basado en Safol 23, un alcohol comercializado por Sasol, que se ha sulfatado.

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

Kelzan T® es una goma xantano suministrada por Kelco.

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

BHT es hidroxitolueno butilado

Las composiciones ilustrativas I a XV presentan una capacidad de eliminación de depósitos calcáreos buena o excelente, y proporcionan al mismo tiempo una buena protección de la superficie tratada.

15

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. Se someten a ensayo las mismas composiciones para evaluar su perfil de protección de superficie utilizando el método de ensayo para evaluar la protección de las superficies tanto en baldosas de esmalte blanco como en el acero inoxidable descrito anteriormente en la presente memoria.

20

Todos los ejemplos están fuera del rango reivindicado.

25

Ejemplos:	i	ii	iii	a	b	c	d
<u>Ácidos:</u>							
Ácido fórmico	6,0	4,0	6,0	1,3	1,8	5,0	4,0
Ácido acético	-	-	-	-	-	-	-
Ácido fosfórico	-	-	-	6,3	9,0	-	-

ES 2 560 869 T3

Ácido cítrico	-	-	-	-	-	-	-
<u>Tensioactivos:</u>							
Neodol 91-8®	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	2,5	-	-	-	-
KOH – para pH:	-	-	-	-	-	-	3,6
pH	2,2	2,2	2,5	1,1	0,95	1,77	3,6
Agua:	----- hasta 100% -----						

Las composiciones a), b y c) no tienen material alcalino agregado y tienen un pH inferior a 2. Para el método de ensayo para evaluar la capacidad de eliminación de suciedad que contiene depósitos calcáreos se utilizó la composición a) como composición de referencia.

5

Protección de la superficie – Puntuación visual:

Ejemplos:	i	ii	iii	a	b	c	d
Baldosas de esmalte azul	3,0	2,9	1,3	4,5	4,7	4,0	0
Aluminio	2,5	2,4	2,0	6,0	6,0	2,5	2,0

(con 0= no dañada; 1= daño posiblemente visible; 2= daño visible menor; 3= daño visible; 4= daño visible fuerte; 5= daño visible muy fuerte; 6= daño severo)

10

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

Ejemplos:	i	ii	iii	a	b	c	d
	157	100	159	100	154	165	29

15

Los resultados anteriores muestran claramente que las composiciones que comprenden el sistema ácido de las Composiciones i, ii y iii muestran una capacidad de eliminación de suciedad que contiene depósitos calcáreos similar o incluso mejor en comparación con las composiciones que comprenden ácido fórmico solo o ácido fórmico junto con ácido fosfórico. Al mismo tiempo, se establece que las composiciones que comprenden según las Composiciones i, ii, y iii muestran un perfil de protección de superficies significativamente mejorado sobre el esmalte azul y el aluminio comparado con composiciones que comprenden ácido fórmico solo con un pH inferior a 2,0 (Composiciones c) o ácido fórmico combinado con otro ácido, como el ácido fosfórico (Composiciones a y b). Una composición que comprende ácido acético solo con un pH superior a 2,9 (Composición d) proporciona un perfil de protección de superficies aceptable. Sin embargo, proporciona una capacidad de eliminación de la suciedad que contiene depósitos calcáreos significativamente reducida en comparación con las composiciones i, ii y iii.

20

25

REIVINDICACIONES

1. Una composición limpiadora para superficies duras ácida líquida que tiene un pH de 2 a 2,5 y que comprende:
- 5
- de 1% a 8% en peso de la composición total de ácido fórmico;
 - de 2% a 10% de la composición total de ácido cítrico;
 - un material alcalino, y
 - de 0,1% a 15% en peso de la composición de un tensioactivo no iónico.
- 10
2. Una composición según la reivindicación 1, en donde dicha composición tiene un pH de 2,1 a 2,5, preferiblemente de 2,1 a 2,4.
- 15
3. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición comprende de 1% a 6% en peso de la composición total de ácido fórmico.
- 20
4. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición además comprende ácido acético y/o ácido láctico, preferiblemente hasta 10% en peso de la composición total de ácido acético y/o ácido láctico.
- 25
5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha composición además comprende un tensioactivo no iónico, 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/proxilación es de 1 a 15, preferiblemente de 5 a 12 o mezclas de los mismos.
- 30
6. 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 de polisacárido y mezclas de los mismos.
- 35
7. 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.
- 40
8. Un proceso para limpiar una superficie dura o un objeto, preferiblemente para eliminar depósitos calcáreos de dicha superficie dura o 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 limpiar dicha superficie dura u objeto y/o proporcionando agitación mecánica, y después aclarar dicha superficie dura o dicho objeto.
- 45
9. Un proceso para limpiar 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 7, dejar dicho objeto en dicho baño para que actúe dicha composición, y después aclarar dicho objeto.
- 50
10. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, en donde dicha superficie u objeto está situado en un baño, en un inodoro o en una cocina, preferiblemente en un baño.