

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 980**

51 Int. Cl.:

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/43 (2006.01)

C11D 3/48 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2017 E 17177674 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3309243**

54 Título: **Limpiadores de superficies duras**

30 Prioridad:

11.10.2016 US 201662406436 P

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

25.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GIZAW, YONAS;
HARRINGTON, ROY JEROME;
KOENIG, PETER HERBERT;
POLICICCHIO, NICOLA JOHN;
SCIALLA, STEFANO;
SMITH, STEVEN DARYL y
WAGNER, MATTHEW SCOTT**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 795 980 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

Limpiadores de superficies duras

5 Campo de la invención

Composiciones de limpieza para superficies duras que comprenden polímero catiónico hidrofóbicamente modificados y su uso para mejorar el brillo, reduciendo el recubrimiento oleoso, reduciendo la formación de manchas sobre superficies duras, y mejorando la eliminación de grasa.

10 Antecedentes de la invención

Las composiciones de limpieza para superficies duras se utilizan para limpiar y tratar superficies duras. Preferiblemente, la composición de limpieza para superficies duras se formula para que sea una composición de limpieza para superficies duras universal. Es decir, la composición de limpieza para superficies duras se formula para que sea adecuada para limpiar tantos tipos de superficies diferentes como sea posible.

Después de limpiar las superficies duras, el usuario espera que las superficies tratadas estén brillantes. De hecho, se considera que el brillo relativo es una indicación de la limpieza de la superficie. Sin embargo, la impresión de brillo se reduce por el recubrimiento de la superficie con residuos. Dichos residuos pueden ser aceites residuales o incluso tensioactivos. Además, las manchas residuales sobre la superficie reducen significativamente la impresión del brillo superficial. Además, al mantener el brillo, se necesita menos frecuencia de limpieza. De esta forma, persiste la necesidad de una composición de limpieza para superficies duras que produzca menos residuos sobre la superficie, menos formación de manchas en la superficie después del tratamiento y un mejor mantenimiento del brillo superficial para que se necesite menos frecuencia de limpieza.

La patente US-6.482.793 se refiere a composiciones de limpieza líquidas para superficies duras que comprenden polialcoxilenglicol que contienen polímeros que proporcionan capacidad limpiadora posterior a las superficies duras. La patente US-4.889.887 se refiere a copolímeros reticulables y a las composiciones de ácido gelificable que los contienen. Los copolímeros contienen un resto N-(alcoximetileno)acrililo, tales como los copolímeros que comprenden monómeros de acrilamida, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC) y metacrilato de n-butilo (NBMA). Se puede aplicar una modificación hidrófoba al monómero catiónico. La patente US-4.959.432 se refiere a polímeros catiónicos, aniónicos y anfóteros adecuados para preparar composiciones gelificantes ácidas y a las composiciones gelificantes ácidas que los comprenden. Los polímeros son solubles en agua o dispersables en agua y se basan en monómeros de acrililo que tienen la carga iónica mencionada. Puede gelificar soluciones ácidas para usos tales como la recuperación de gas y petróleo de formaciones subterráneas. La patente US-7.671.007 se refiere a composiciones de higiene personal/limpieza personal que comprenden polímeros catiónicos hidrofóbicamente modificados para la deposición de agentes beneficiosos. La patente US-7.723.453 se refiere a polímeros catiónicos hidrofóbicamente modificados para usar como auxiliares de deposición de partículas, incluidos copolímeros que comprenden cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio (MAPTAC) y n-dodecilmetacrilamida (DMA), n-(n-octadecilacrilamida) (ODA), n-terc-octilacrilamida (TOA), y similares. La patente US20120171267A1 se refiere a composiciones antimicrobianas que incluyen una sal de carbonato/bicarbonato de un catión de amonio cuaternario, un ácido orgánico, peróxido de hidrógeno y un polímero catiónico. El polímero catiónico incluye bien un monómero de cloruro de (3-acrilamidopropil)trimetilamonio o bien un monómero de cloruro de [2-(acriloloxi)etil]trimetilamonio. El polímero catiónico también incluye otro monómero seleccionado de un monómero polar soluble en agua, un monómero que contiene silicona hidrófobo o mezclas de ambos tipos de monómeros junto con uno de los monómeros de cloruro de trimetilamonio. La patente EP2039747 se refiere a un proceso para tratar una superficie dura con una composición que comprende trisiloxano polialcoxilado, específicamente a un proceso para tratar una superficie dura horizontal. La patente EP2039748 A1 se refiere a un proceso para tratar una superficie dura con una composición que comprende trisiloxano polialcoxilado, específicamente a un proceso para tratar una superficie dura inclinada o vertical.

La patente US-6.551.985 B1 se refiere a una composición líquida ácida que tiene un ácido sulfámico, un segundo ácido y un polímero estable en medio ácido seleccionado del grupo que consiste en un polímero de poliestireno sulfonado, un homopolímero o copolímero de vinilpirrolidona, y mezclas de los mismos, para eliminar las manchas que contienen cal de una superficie dura.

La patente EP1362907A describe composiciones de limpieza líquidas que comprenden un copolímero que comprende N,N-dimetilacrilamida.

60 Resumen de la invención

La presente invención se refiere a una composición de limpieza líquida para superficies duras que comprende: un polímero catiónico hidrofóbicamente modificado junto con un tensioactivo detergente, disolvente o mezclas de los mismos.

La presente invención proporciona una composición de limpieza líquida para superficies duras como se define en la reivindicación 1. También proporciona una toallita o almohadilla como se define en la reivindicación 14.

Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto que las composiciones de limpieza para superficies duras de la presente invención, que comprenden un polímero catiónico hidrofóbicamente modificado, producen menos residuos sobre la superficie, menos formación de manchas y, por lo tanto, una impresión de brillo mejorada, incluso en presencia de solo bajos niveles de tensioactivo o disolvente, o mezclas de los mismos. Se ha descubierto que las composiciones de la presente invención reducen la unión de la grasa a la superficie dura tratada y evitan la formación de manchas de espuma de jabón sobre las superficies duras, y combinaciones de los mismos.

Las composiciones de la presente invención proporcionan una limpieza de las superficies más duradera y especialmente brillo. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la composición de limpieza para superficies duras hace que la superficie sea menos adherente para la suciedad, tal como espuma de jabón grasienta, dando como resultado tanto una limpieza posterior mejorada como una menor frecuencia de limpieza.

Como se define en la presente memoria, “prácticamente exento de” un componente significa que ninguna cantidad de ese componente se ha incorporado deliberadamente en la correspondiente premezcla, o composición. Preferiblemente, “prácticamente exento de” un componente significa que ninguna cantidad de dicho componente está presente en la correspondiente premezcla, o composición.

Como se utiliza en la presente memoria, “isótropo” significa una mezcla transparente, que tiene poca o ninguna turbidez, separación de fases y/o partículas dispersas visibles, y que tiene un aspecto uniforme y transparente.

Según se define en la presente memoria, “estable” significa que no se observa una separación de fases visible para una premezcla mantenida a 25 °C durante un periodo de al menos dos semanas, o de al menos cuatro semanas, o mayor de un mes o mayor de cuatro meses, medida utilizando el Ensayo de formación de flóculos descrito en el documento USPA-2008/0263780 A1.

Todos los porcentajes, relaciones y proporciones utilizados en la presente memoria se expresan en porcentaje en peso de la premezcla, salvo que se indique lo contrario. Todos los valores medios se han calculado “en peso” de la premezcla, salvo que se indique lo contrario de forma expresa.

Todas las mediciones se realizan a 25 °C, salvo que se indique lo contrario.

Salvo que se indique lo contrario, todos los niveles del componente o de la composición se refieren a una parte activa de ese componente o composición, y son excluyentes de impurezas, por ejemplo, disolventes residuales o subproductos, que puedan estar presentes en las fuentes comerciales de dichos componentes o composiciones.

Composiciones de limpieza líquidas para superficies duras:

Por “composición de limpieza líquida para superficies duras”, se entiende en la presente descripción una composición líquida para la limpieza de superficies duras que se encuentra, por ejemplo, en las casas, especialmente en el hogar. Las superficies a limpiar incluyen cocinas y cuartos de baño, por ejemplo, suelos, paredes, baldosas, ventanas, aparadores, fregaderos, duchas, cortinas plásticas de duchas, lavabos, inodoros, platos, accesorios, dispositivos y similares hechos de diferentes materiales como cerámica, vinilo, vinilo sin cera, linóleo, melamina, vidrio, acero, encimeras, cualquier plástico, madera plástica, metal, madera tales como suelos de madera y muebles de madera, o cualquier superficie pintada, barnizada o sellada y similares. Entre las superficies duras domésticas también se incluyen, aunque no de forma limitativa, los frigoríficos, los congeladores, las lavadoras de ropa, las secadoras automáticas, los hornos, los microondas, los lavavajillas, etc. Dichas superficies duras se pueden encontrar en viviendas privadas o en entornos comerciales, institucionales e industriales. Otras superficies a limpiar incluyen superficies de automóviles tales como superficies de vidrio y carrocerías de automóviles.

En una realización preferida, las composiciones de limpieza líquidas de la presente memoria son composiciones acuosas. Por lo tanto, pueden comprender de 30 % a 99,5 %, en peso de la composición total de agua, preferiblemente de 50 % a 98 % y, más preferiblemente, de 80 % a 97 %.

Para las composiciones de limpieza para superficies duras “universales”, el pH es preferiblemente de 7,0 a 12, más preferiblemente de 7,5 a 11,5, aún más preferiblemente de 9,5 a 11,3, con máxima preferencia de 10 a 11. Se cree que la capacidad limpiadora de suciedad grasienta y suciedad grasienta en forma de partículas mejora aún más en estos intervalos de pH alcalino preferidos. Por tanto, las composiciones de la presente invención pueden también comprender un ácido o una base para ajustar el pH adecuadamente.

Para una mejor eliminación de depósitos calcáreos, se prefiere un pH ácido. Por tanto, dichas composiciones de limpieza ácidas para superficies duras tienen un pH inferior a 7. Preferiblemente, la composición tiene un pH de 1 a 6, más preferiblemente de 2,0 a 4,0, aún con mayor preferencia de 2,5 a 3,7, y con máxima preferencia de 2,1 a 2,4. El pH de las composiciones de limpieza se mide a 25 °C. De forma típica, el sistema ácido puede comprender cualquier ácido orgánico o inorgánico bien conocido para los expertos en la técnica o una mezcla de los mismos. En realizaciones preferidas, el

sistema ácido comprende ácidos seleccionados del grupo que consiste en: ácido cítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido maleico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sulfámico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido metanosulfónico y mezclas de los mismos, preferiblemente ácidos seleccionados del grupo que consiste en: ácido cítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido fosfórico, y mezclas de los mismos. El ácido fórmico es especialmente preferido como parte del sistema ácido. Se ha descubierto que el ácido fórmico proporciona una excelente capacidad de eliminación de depósitos calcáreos junto con una seguridad superficial mejorada, especialmente para superficies que son propensas a la corrosión. La composición comprende preferiblemente el sistema ácido a un nivel de 0,01 % a 15 %, preferiblemente de 0,5 % a 10 %, más preferiblemente de 2 % a 8 %, con máxima preferencia de 4 % a 7,5 %, en peso de la composición total.

La composición de limpieza ácida para superficies duras también puede comprender un material alcalino, siempre que el pH general permanezca ácido. Son ejemplos de materiales alcalinos hidróxido sódico, hidróxido de potasio y/o hidróxido de litio, y/o los óxidos de metales alcalinos tales como el óxido de sodio y/o potasio o mezclas de los mismos y/o monoetanolamina y/o trietanolamina. Otras bases adecuadas incluyen amoniaco, carbonato de amonio, base de colina, etc. Preferiblemente, la fuente de alcalinidad es hidróxido sódico o hidróxido de potasio, preferiblemente hidróxido sódico. 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.

Un ácido adecuado para su uso en la presente invención es un ácido orgánico y/o inorgánico. Un ácido orgánico preferido de uso en la presente invención tiene un pKa de menos de 6. Un ácido orgánico adecuado se selecciona del grupo que consiste en: ácido cítrico, ácido láctico, ácido glicólico, ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico y mezclas de los mismos. Un ácido inorgánico adecuado se puede seleccionar del grupo que consiste en: ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y mezclas de los mismos.

Un nivel típico de los ácidos de este tipo, si está presente, es de 0,01 % a 5,0 % en peso de la composición total, preferiblemente de 0,04 % a 3,0 % y más preferiblemente de 0,05 % a 1,5 %.

Una base adecuada para usar en la presente invención es una base orgánica y/o inorgánica. Las bases adecuadas para su uso en la presente invención son los álcalis cáusticos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y/o hidróxido de litio y/o los óxidos de metal alcalino tales como óxidos de sodio y/o potasio o mezclas de los mismos. Una base preferida es un álcali cáustico, más preferiblemente hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio.

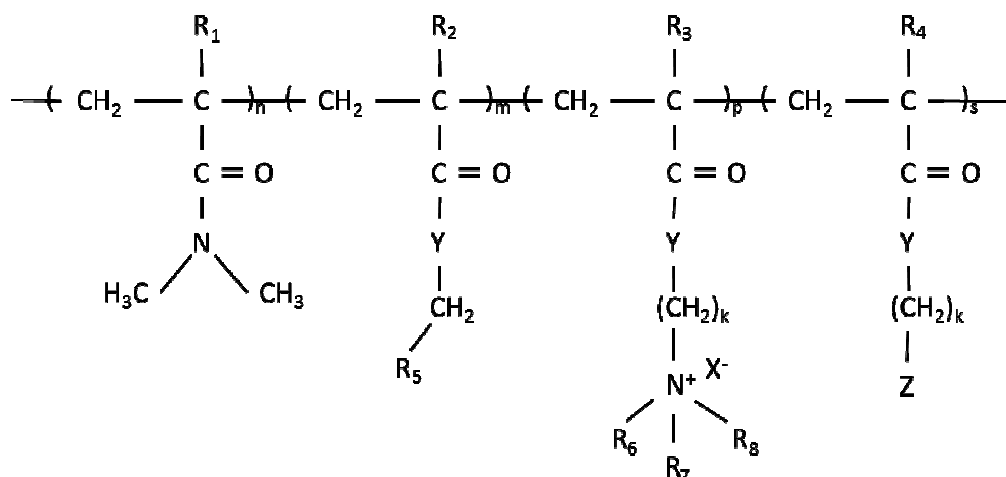
Otras bases adecuadas incluyen amoniaco, carbonato de amonio, K_2CO_3 , Na_2CO_3 y alcanolaminas (tales como monoetanolamina, trietanolamina, aminometilpropanol, y mezclas de los mismos).

Los niveles típicos de estas bases, de estar presentes, son de 0,01 % a 5,0 % en peso de la composición total, preferiblemente de 0,05 % a 3,0 % y más preferiblemente de 0,1 % a 2,0 %.

Todas las relaciones están calculadas como peso/nivel de peso, salvo que se indique lo contrario.

Polímero catiónico hidrofóbicamente modificado:

La composición de limpieza líquida para superficies duras comprende un polímero catiónico hidrofóbicamente modificado que tiene la fórmula:



en donde:

n, m, p, y s son el % en moles de los monómeros respectivos, de manera que:
 n es de 80 a 99,5, preferiblemente de 85 a 97, más preferiblemente de 88 a 95;
 m es de 0 a 10, preferiblemente de 0,25 a 7, más preferiblemente de 0,5 a 5;
 p es de 0,25 a 15, preferiblemente p es de 0,5 a 15, más preferiblemente de 2 a 10;
 s es de 0 a 10, preferiblemente de 0,01 a 1, más preferiblemente de 0,01 a 0,5;
 m + s es al menos 0,01;

con la condición de que la suma de los % en moles totalice 100 %;

R₁, R₂, R₃, y R₄ son independientemente H o CH₃;

R₅ es un grupo alquilo de C₇ a C₂₁, preferiblemente R₅ es un grupo alquilo de C₁₆ a C₂₀, más preferiblemente C₁₇;

R₆, R₇, R₈, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo de C₁ a C₄;

R₆ es preferiblemente H, y R₇, R₈, se seleccionan preferiblemente de forma independiente del grupo que consiste en: metilo, etilo y propilo;

Y es independientemente O o NH;

Z es silicona o un derivado de la misma; Z puede ser una silicona o derivado seleccionado del grupo que consiste en un polidimetilsiloxano, una aminosilicona, una silicona catiónica, un poliéter de silicona, una silicona cíclica, una silicona fluorada y mezclas de los mismos, preferiblemente Z es polidimetilsiloxano;

Z puede ser una silicona o derivado que tiene un peso molecular de 250 a 40.000, preferiblemente de 500 a 20.000, más preferiblemente de 1.000 a 10.000 Da;

k es independientemente de 1 a 18, preferiblemente de 2 a 8, más preferiblemente de 2 a 5; y

X⁻ es un anión, preferiblemente Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₄⁻, CH₃SO₄⁻, C₂H₅SO₄⁻, u OH⁻.

En las realizaciones preferidas, m es al menos 0,01, y s es 0.

El polímero catiónico hidrofóbicamente modificado tiene, preferiblemente, un peso molecular menor que 1.500.000 Dalton, más preferiblemente de 100.000 a 500.000 Dalton.

Tensioactivo deteritivo:

La composición de limpieza líquida para superficies duras puede comprender un tensioactivo deteritivo. Los tensioactivos deteritivos adecuados se pueden seleccionar del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos de ion híbrido, y mezclas de estos. Los tensioactivos deteritivos preferidos son: tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y mezclas de estos.

La cantidad total de tensioactivo deteritivo puede estar presente a un nivel de 0,00025 % en peso a 20 % en peso, preferiblemente de 0,002 % en peso a 10 % en peso, más preferiblemente de 0,004 % en peso a 4,0 % en peso, con mayor preferencia de 0,01 % en peso a 0,75 % en peso de la composición.

El tensioactivo no iónico adecuado puede seleccionarse del grupo que consiste en: tensioactivos no iónicos alcoxilados, alquilpoliglucósidos, óxidos de amina, y mezclas de estos. De forma típica, la composición de limpieza líquida para superficies duras puede comprender de 0,00025 % en peso a 15 % en peso de la composición total de dicho tensioactivo no iónico, preferiblemente de 0,002 % en peso a 7 % en peso, más preferiblemente de 0,004 % en peso a 3,0 % en peso y con máxima preferencia de 0,01 % en peso a 0,65 % en peso.

La composición de limpieza para superficies duras puede comprender de 0,00025 % en peso a 10,0 % en peso de la composición total de alcohol alcoxilado, preferiblemente un alcohol etoxilado, preferiblemente de 0,0008 % en peso a 5,0 % en peso, más preferiblemente de 0,0019 % en peso a 1,0 % en peso y con máxima preferencia de 0,0035 % en peso a 0,5 % en peso.

Los tensioactivos no iónicos alcoxilados adecuados incluyen éter de poliglicol de alcohol C₆-C₁₆, es decir, alcoholes etoxilados que tienen de 6 a 16 átomos de carbono en el resto alquilo y de 4 a 30 unidades de óxido de etileno (EO). La indicación C₉₋₁₄, por ejemplo, significa promedio de carbonos y la indicación alternativa EO8, por ejemplo, significa promedio de unidades óxido de etileno.

Los tensioactivos no iónicos alcoxilados adecuados tienen la fórmula RO-(A)_nH, en donde: R es un alquilo C₆ a C₁₈, preferiblemente un C₈ a C₁₆, más preferiblemente una cadena alquílica C₈ a C₁₂ o una cadena de alquilbenceno C₆ a C₂₈; A es una unidad etoxi, propoxi o butoxi, y en donde n es de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 15 y más preferiblemente de 4 a 12, aún más preferiblemente de 5 a 10. Las cadenas R preferidas para su uso en la presente memoria son las cadenas alquílicas C₈ a C₂₂. Las cadenas R aun más preferidas para su uso en la presente memoria son las cadenas alquílicas C₉ a C₁₂. R puede ser una cadena alquílica lineal o ramificada.

Los tensioactivos no iónicos etoxilados adecuados para su uso en la presente memoria son Dobanol® 91-2,5 (HLB=8,1; R es una mezcla de cadenas alquílicas C₉ y C₁₁, n es 2,5), Dobanol® 91-10 (HLB=14,2; R es una mezcla de cadenas alquílicas C₉ a C₁₁, n es 10), Dobanol® 91-12 (HLB=14,5; R es una mezcla de cadenas alquílicas C₉ a C₁₁, n es 12), Greenbentine DE80 (HLB = 13,8, 98 % en peso de cadena alquílica C₁₀ lineal, n es 8), Marlipal 10-8 (HLB = 13,8, R es una cadena alquílica C₁₀ lineal, n es 8), Lialethl® 11-5 (R es una cadena alquílica C₁₁, n es 5), Isalchem® 11-5 (R es una mezcla de cadena alquílica C₁₁ lineal y ramificada, n es 5), Lialethl® 11-21 (R es una

mezcla de cadena alquílica C₁₁ lineal y ramificada, n es 21), Isalchem® 11-21 (R es una cadena alquílica C₁₁ ramificada, n es 21), Empilan® KBE21 (R es una mezcla de cadenas alquílicas C₁₂ y C₁₄, n es 21) o mezclas de los mismos. Son preferidos en la presente invención Dobanol® 91-5, Neodol® 11-5, Lialethl® 11-21, Lialethl® 11-5, Isalchem® 11-5, Isalchem® 11-21, Dobanol® 91-8, Dobanol® 91-10 o Dobanol® 91-12, o mezclas de los mismos. Estos tensioactivos Dobanol®/Neodol® son comercializados por SHELL. Los tensioactivos Lutensol® son comercializados por BASF y los tensioactivos Tergitol® son comercializados por Dow Chemicals.

Los procesos químicos adecuados para preparar los tensioactivos no iónicos alcoxilados para su uso en la presente invención incluyen la condensación de los alcoholes correspondientes con óxido de alquileo en las proporciones deseadas. Estos procesos son conocidos por el experto en la técnica y se encuentran ampliamente descritos en la técnica, incluidos los procesos oxo y varios derivados de los mismos. Se han comercializado tensioactivos no aniónicos de alcohol graso alcoxilado adecuados, producidos mediante el proceso oxo, con el nombre comercial NEODOL® de Shell Chemical Company. Alternativamente, los tensioactivos no iónicos alcoxilados adecuados se pueden preparar mediante otros procesos, tales como el proceso Ziegler, además de los derivados de los procesos oxo o Ziegler.

Preferiblemente, dicho tensioactivo no iónico alcoxilado es un alquiletoxilato C₉₋₁₁ EO5, alquiletoxilato C₁₂₋₁₄ EO5, alquiletoxilato C₁₁ EO5, alquiletoxilato C₁₂₋₁₄ EO21, o un alquiletoxilato C₉₋₁₁ EO8 o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, dicho tensioactivo no iónico alcoxilado es un alquiletoxilato C₁₁ EO5 o un alquiletoxilato C₉₋₁₁ EO8 o una mezcla de los mismos.

Los alquilpoliglucósidos son tensioactivos no iónicos biodegradables bien conocidos en la técnica. Los alquilpoliglucósidos adecuados pueden tener la fórmula general C_nH_{2n+1}O(C₆H₁₀O₅)_xH en donde n es preferiblemente de 9 a 16, más preferiblemente de 11 a 14, y x es preferiblemente de 1 a 2, más preferiblemente de 1,3 a 1,6. Dichos alquilpoliglucósidos proporcionan un buen equilibrio entre actividad antiespumante y detergencia. Los tensioactivos de tipo alquilpoliglucósido están comercializados en una amplia variedad. Un ejemplo de un producto de alquilpoliglucósido muy adecuado es Planteren APG 600, que es esencialmente una dispersión acuosa de alquilpoliglucósidos en donde n es aproximadamente 13 y x es aproximadamente 1,4.

Los tensioactivos de tipo óxido de amina adecuados incluyen: R₁R₂R₃NO, en donde cada uno de R₁, R₂ y R₃ es independientemente una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, sustituida o no sustituida, lineal o ramificada que tiene de 10 a 30 átomos de carbono. Los tensioactivos de tipo óxidos de amina preferidos son óxidos de amina que tienen la siguiente fórmula: R₁R₂R₃NO, en donde R₁ es una cadena hidrocarbonada que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 20, más preferiblemente de 8 a 16, y en donde R₂ y R₃ son independientemente entre sí cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas, sustituidas o no sustituidas, que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, y más preferiblemente son grupos metilo. R₁ puede ser una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada saturada o insaturada, sustituida o no sustituida. Preferiblemente, la composición de limpieza líquida para superficies duras comprende de 0,00025 % en peso a 2,0 % en peso, preferiblemente de 0,0005 % en peso a 1,0 % en peso, más preferiblemente de 0,001 % en peso a 0,5 % en peso y con máxima preferencia de 0,0025 % en peso a 0,25 % en peso de la composición de tensioactivo de tipo óxido de amina.

Un óxido de amina muy preferido es el óxido de dimetilamina C₁₂-C₁₄, comercializado por Albright & Wilson, los óxidos de amina C₁₂-C₁₄ comercializados con el nombre comercial Genaminox® LA de Clariant o AROMOX® DMC de AKZO Nobel.

El tensioactivo no iónico es preferiblemente un tensioactivo no iónico de bajo peso molecular, que tiene un peso molecular inferior a 950 g/mol, más preferiblemente inferior a 500 g/mol.

Preferiblemente, la composición de limpieza para superficies duras comprende menos de 1,0 % en peso, más preferiblemente menos de 0,2 % en peso, aún más preferiblemente menos de 0,05 % en peso de tensioactivo aniónico. Con máxima preferencia, la composición de limpieza para superficies duras está prácticamente exenta, o exenta, de tensioactivo aniónico. Si se usan, los tensioactivos aniónicos adecuados incluyen un alquilsulfato, un alquilsulfato alcoxilado, un tensioactivo de tipo ácido sulfónico o sulfonato, y mezclas de estos.

La composición de limpieza para superficies duras puede comprender hasta 3,0 % en peso de un tensioactivo adicional, preferiblemente seleccionado de: un tensioactivo anfótero, de ion híbrido y mezclas de estos. Más preferiblemente, la composición de limpieza para superficies duras puede comprender de 0,005 % en peso a 1,5 % en peso, o de 0,001 % en peso a 0,5 % en peso, o de 0,0025 % a 0,25* % en peso, del peso del tensioactivo adicional.

Los tensioactivos de ion híbrido adecuados contienen de forma típica grupos tanto catiónicos como aniónicos en proporciones sustancialmente equivalentes para que sean eléctricamente neutros al pH de uso. El grupo catiónico típico es un grupo amonio cuaternario, también pueden utilizarse otros grupos con carga positiva como grupos fosonio, imidazolio y sulfonio. Los grupos hidrófilos aniónicos típicos son los carboxilatos y sulfonatos, si bien se pueden utilizar otros grupos como sulfatos, fosfonatos, y similares.

Algunos ejemplos comunes de tensioactivos de ion híbrido (tales como tensioactivos de tipo betaína/sulfobetaína) se describen en las patentes US- 2.082.275; US-2.702.279 y US-2.255.082. Por ejemplo, la coco-dimetilbetaína se encuentra en el mercado con el nombre registrado Amonil 265® de la empresa Seppic. La laurilbetaína es

comercializada por Albright & Wilson con el nombre comercial Empigen BB/L®. Otro ejemplo de betaína es el lauriliminodipropionato comercializado por Rhodia con el nombre comercial Mirataine H2C-HA®.

Son especialmente preferidos los tensioactivos de tipo sulfobetaina, ya que pueden mejorar la limpieza de la espuma de jabón. Los ejemplos de tensioactivos de tipo sulfobetaina adecuados incluyen bis(hidroxietil)sulfobetaina de sebo, cocoamidopropilhidroxisulfobetainas comercializadas por Rhodia y Witco, con los nombres comerciales Mirataine CBS® y Rewoteric AM CAS I5®, respectivamente.

Los tensioactivos anfóteros pueden ser tanto catiónicos como aniónicos, dependiendo del pH de la composición. Los tensioactivos anfóteros adecuados incluyen dodecilbeta-alanina, N-alquiltaurinas tales como la preparada haciendo reaccionar dodecilamina con isetionato sódico, como se enseña en la patente US-2.658.072, ácidos N-alquilaspárticos superiores como los que se enseñan en la patente US-2.438.091, y los productos comercializados bajo el nombre comercial "Miranol" descritos en la patente US-2.528.378. Otros tensioactivos adicionales adecuados pueden encontrarse en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, edición estadounidense, 1980.

Disolvente:

La composición de limpieza líquida para superficies duras puede comprender un disolvente, especialmente un disolvente no acuoso. Los disolventes preferidos incluyen éter n-butílico de propilenglicol (dowanol PnB), éter metílico de tripropilenglicol (dowanol TPM), éter n-propílico de dipropilenglicol (dowanol DPnB), éter n-butílico de dipropilenglicol (dowanol DPnB), éter n-butílico de tripropilenglicol (dowanol TPnB), éter n-butílico de dietilenglicol (Butil carbitol), éter hexílico de dietilenglicol (hexil Carbitol), éter n-butílico de dietilenglicol (acetato de butil carbitol), éter hexílico de etilenglicol (hexil cellosolve), éter metílico de trietilenglicol (metoxitriglicol), éter etílico de trietilenglicol (etoxitriglicol), éter n-butílico de trietilenglicol (butoxitriglicol), Ucar filmer ibt, trimetilnonanol, diacetato de propilenglicol (dowanol PGDA), éter metílico de dipropilenglicol (dowanol DPM) y mezclas de los mismos. Dichos disolventes pueden estar presentes a un nivel de 0,005 % en peso a 10 % en peso en peso de la composición total de dicho disolvente, preferiblemente de 0,01 % en peso a 7,0 % en peso, más preferiblemente de 0,025 % en peso a 5,5 % en peso y con máxima preferencia de 0,25 % en peso a 3,0 % en peso.

La combinación del disolvente y el polímero catiónico hidrofóticamente modificado da como resultado una composición de limpieza para superficies duras que al mismo tiempo tiene una baja formación de jabonaduras y mejora el desprendimiento y la eliminación de la suciedad. Se cree que la combinación de disolvente y polímero también mejora la distribución y deposición del polímero sobre la superficie dura y mejora la humectación y eliminación de la suciedad por emulsificación de la superficie tratada.

Ingredientes opcionales:

Polímeros adicionales: La composición de limpieza líquida para superficies duras puede comprender un polímero adicional. Se ha descubierto que la presencia de un polímero específico como se describe en la presente descripción, si está presente, permite mejorar adicionalmente la capacidad de eliminación de grasa de la composición líquida debido a la mejora en la emulsificación de la suciedad grasa. Los polímeros adecuados para su uso en la presente memoria se describen en la solicitud de patente codependiente EP2272942 (09164872.5) y en la patente europea concedida EP2025743 (07113156.9).

El polímero puede seleccionarse del grupo que consiste en: un homopolímero de vinilpirrolidona (PVP); un dimetiléter de polietilenglicol (DM-PEG); un copolímero de vinilpirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo; un polímero de poliestirensulfonato (PSS); un N-óxido de polivinilpiridina (PVNO); un copolímero de polivinilpirrolidona/vinilimidazol (PVP-VI); un copolímero de polivinilpirrolidona/poli(ácido acrílico) (PVP-AA); un copolímero de polivinilpirrolidona/acetato de vinilo (PVP-VA); un polímero poliacrílico o copolímero poliacrílico-maleico; y un copolímero poliacrílico o poliacrílico-maleico con grupo terminal fosfono; y mezclas de los mismos.

La composición de limpieza líquida para superficies duras puede comprender de 0,001 % en peso a 2,25 % en peso del peso de la composición total de dicho polímero, preferiblemente de 0,0025 % en peso a 2,0 % en peso, más preferiblemente de 0,01 % en peso a 1,75 % en peso y con máxima preferencia de 0,05 % en peso a 1,5 % en peso.

Espesante: La composición de limpieza líquida para superficies duras puede comprender un espesante. Una mayor viscosidad, especialmente una viscosidad a bajo cizallamiento, proporciona mayor tiempo de contacto y, por lo tanto, una mejor penetración de suciedad grasienta y/o suciedad grasienta en forma de partículas para mejorar la eficacia limpiadora, especialmente cuando se aplica en forma pura a la superficie que se va a tratar. Por lo tanto, preferiblemente, la composición de limpieza líquida para superficies duras, que comprende un espesante, tiene una viscosidad de 50 Pa.s a 650 Pa.s, más preferiblemente de 100 Pa.s a 550 Pa.s, con la máxima preferencia de 150 Pa.s a 450 Pa.s, a 20 °C cuando se mide con un reómetro AD1000 Advanced de Atlas® a una velocidad de cizallamiento 10 s^{-1} con un husillo cónico de 40 mm con un ángulo de cono de 2° y truncamiento de $\pm 60 \text{ }\mu\text{m}$.

Los espesantes adecuados incluyen polímeros basados en poliacrilato, preferiblemente polímeros de poliacrilato hidrofóbicamente modificados; hidroxietilcelulosa, preferiblemente hidroxietilcelulosa hidrofóbicamente modificada, goma de xantano, aceite de ricino hidrogenado (HCO) y mezclas de los mismos.

Los espesantes preferidos son polímeros basados en poliacrilato, preferiblemente polímeros de poliacrilato hidrofóbicamente modificados. Preferiblemente, un copolímero soluble en agua se basa en monómeros principales ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, acetato de vinilo, ácido metacrílico, acrilonitrilo y mezclas de los mismos, más preferiblemente el copolímero se basa en ácido metacrílico y ésteres de ácido acrílico que tienen un aspecto de dispersión lechosa poco viscosa. El polímero de poliacrilato hidrológicamente modificado más preferido es Rheovis® AT 120, comercializado por BASF.

Otros espesantes adecuados son las hidroxipropilcelulosas (HM-HEC), preferiblemente hidroxipropilcelulosa hidrofóbicamente modificada. Las hidroxipropilcelulosas (HM-HEC) adecuadas son comercializadas por Aqualon/Hercules con el nombre Polysurf 76® y W301 de 3V Sigma.

La goma xantano es un espesante adecuado para su uso en la presente invención. La goma xantano es un polisacárido utilizado normalmente como modificador de la reología y estabilizante. La goma xantano se produce por fermentación de glucosa o sacarosa mediante la bacteria *Xanthomonas campestris*. Goma xantano adecuada es comercializada por CP Kelco con el nombre comercial Kelzan T®.

El aceite de ricino hidrogenado es un espesante adecuado para su uso en la presente invención. El aceite de ricino hidrogenado adecuado se comercializa por Elementis con el nombre comercial THIXCIN R.

El espesante más preferido que se usa en la presente descripción es un copolímero modificado de ácido metacrílico/ácido acrílico, tal como Rheovis® AT 120, comercializado por BASF.

Cuando se usa, la composición de limpieza líquida para superficies duras comprende de 0,1 % a 10,0 % en peso de la composición total de dicho espesante, preferiblemente de 0,2 % a 5,0 %, más preferiblemente de 0,2 % a 2,5 % y con máxima preferencia de 0,2 % a 2,0 %.

Agente quelante: La composición de limpieza líquida para superficies duras puede comprender un agente quelante o un inhibidor del crecimiento cristalino. Los agentes quelantes adecuados, junto con el sistema tensioactivo, mejoran la ventaja de brillo. Los agentes quelantes pueden incorporarse a las composiciones en cantidades que varían de 0,05 % a 5,0 % en peso de la composición total, preferiblemente de 0,1 % a 3,0 %, más preferiblemente de 0,2 % a 2,0 % y con máxima preferencia de 0,2 % a 0,4 %.

Los agentes quelantes de tipo fosfonato adecuados incluyen etilen-diamino-tetrametilen-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. El agente quelante de tipo fosfonato preferido para ser utilizado en la presente invención es dietilen-triamino-pentametilen-fosfonato (DTPMP). Dichos agentes quelantes de tipo fosfonato son comercializados por Monsanto con el nombre comercial de DEQUEST®.

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 han descrito ampliamente en la patente US-4.704.233, 3 de noviembre de 1987, de Hartman y Perkins. Los ácidos etilendiamina N,N'-disuccínicos, por ejemplo, se comercializan con el nombre comercial (S,S)EDDS® por Palmer Research Laboratories. El agente quelante biodegradable más preferido es ácido L-glutámico-N,N-diacético (GLDA), comercializado por Akzo Nobel con el nombre comercial Dissolvine 47S.

Los aminocarboxilatos adecuados para su uso en la presente invención incluyen etilendiamino-tetraacetatos, dietilen-triamino-pentaacetatos, dietilen-triamino-pentaacetato (DTPA), N-hidroxietil-etilen-diamino-triacetatos, nitrilotriacetatos, etilendiamino-tetrapropionatos, trietilentetraamino-hexaacetatos, etanol-diglicinas y ácido metilglicino-diacético (MGDA), tanto en su forma ácida como en sus formas de sal de metal alcalino, amonio y amonio sustituido. El aminocarboxilato especialmente adecuado para ser utilizado en la presente memoria es el ácido propilén diamino tetraacético (PDTA), comercializado, por ejemplo, por BASF con el nombre comercial Trilon FS® y el ácido metil glicin di-acético (MGDA). El aminocarboxilato más preferido utilizado en la presente invención es dietilen-triamino-pentaacetato (DTPA) de BASF. Otros agentes quelantes de tipo carboxilato para su uso en la presente invención son el ácido salicílico, el ácido aspártico, el ácido glutámico, la glicina, el ácido malónico o mezclas de los mismos.

Los ácidos grasos adecuados incluyen las sales alcalinas de un ácido graso C₈-C₂₄. Tales sales de álcali incluyen las sales totalmente saturadas de metales como sodio, potasio y/o litio así como sales de amonio y/o alquilamonio de ácidos grasos, preferiblemente la sal sódica. Los ácidos grasos preferidos de uso en la presente invención contienen de 8 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 20 átomos de carbono y más preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono. Los ácidos grasos adecuados pueden seleccionarse de ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico y mezclas de ácidos grasos adecuadamente hidrogenados

derivados de fuentes naturales tales como ésteres de plantas o animales (p. ej., aceite de palma, aceite de oliva, aceite de coco, aceite de soja, aceite de ricino, sebo, aceite de cacahuete, aceites de ballena y pescado y/o aceite de babasú. Por ejemplo, el ácido graso de coco está comercializado por KLK OLEA con el nombre PALMERAB1211.

5 De forma típica, la composición de limpieza líquida para superficies duras puede comprender hasta 6,0 % en peso de la composición total de dicho ácido graso, preferiblemente de 0,1 % a 3,0 %, más preferiblemente de 0,1 % a 2,0 % y con máxima preferencia de 0,15 % a 1,5 %, en peso de la composición total de dicho ácido graso.

10 De forma típica, la composición de limpieza líquida para superficies duras puede comprender hasta 2,0 % en peso de la composición total de dicho alcohol graso ramificado, preferiblemente de 0,10 % a 1,0 %, más preferiblemente de 0,1 % a 0,8 %, y con máxima preferencia de 0,1 % a 0,5 %.

15 *Perfumes:* Las composiciones de limpieza líquidas para superficies duras comprenden preferiblemente un perfume. Los perfumes adecuados proporcionan una ventaja estética olfativa y/o enmascaran cualquier olor "químico" que pueda tener el producto.

Método de limpieza de una superficie:

20 Las composiciones de limpieza líquidas para superficies duras de la presente invención son especialmente adecuadas para limpiar superficies domésticas. En particular, dichas composiciones son especialmente útiles para mejorar el brillo superficial, especialmente de superficies duras.

Para la limpieza general, especialmente de suelos, el método preferido de limpieza comprende las etapas de:

- a) diluir la composición de limpieza líquida para superficies duras hasta un nivel de dilución de 0,1 % a 2 % en volumen, y
- 25 b) aplicar la composición diluida a una superficie dura.

30 En las realizaciones preferidas, la composición de limpieza líquida para superficies duras puede diluirse hasta un nivel de 0,3 % a 1,5 % en volumen, o de 0,4 % a 0,6 % en volumen.

35 El nivel de dilución se expresa en forma de porcentaje definido como la fracción de la composición de limpieza líquida para superficies duras, en volumen, con respecto a la cantidad total de composición diluida. Por ejemplo, un nivel de dilución de 5 % en volumen es equivalente a 50 ml de la composición de limpieza líquida para superficies duras que se diluye para formar 1000 ml de composición diluida.

La composición diluida se puede aplicar por cualquier medio adecuado, incluyendo el uso de una fregona, una esponja u otro utensilio adecuado.

40 De forma alternativa, y especialmente para manchas especialmente sucias o grasientas, la composición de limpieza líquida para superficies duras se puede aplicar en forma pura a la superficie dura.

45 Por "puro", se entiende que la composición de limpieza se aplica directamente sobre la superficie a tratar sin experimentar ninguna dilución significativa, es decir, la composición de limpieza en la presente descripción se aplica sobre la superficie dura como se describe en la presente memoria, ya sea directamente o mediante un utensilio tal como una esponja, sin diluir primero la composición. Por dilución significativa se entiende que la composición se diluye en menos de 10 % en peso, preferiblemente menos de 5 % en peso, más preferiblemente menos de 3 % en peso. Dichas diluciones pueden surgir mediante el uso de utensilios mojados para aplicar la composición a la superficie dura, tales como esponjas que se han "escurrido" hasta sequedad.

50 En una realización preferida de la presente invención dicha superficie dura es inclinada o vertical. Las superficies duras inclinadas o verticales incluyen espejos, inodoros, urinarios, desagües, cañerías de desagües y similares.

55 En otra realización preferida de la presente invención, dicho método de limpieza de una superficie dura incluye las etapas de aplicar, preferiblemente pulverizar, dicha composición líquida sobre dicha superficie dura, dejar actuar dicha composición líquida sobre dicha superficie durante un período de tiempo para permitir que dicha composición actúe, con o sin aplicar una acción mecánica y, de forma opcional, eliminar dicha composición líquida, preferiblemente eliminar dicha composición líquida aclarando dicha superficie dura con agua y/o frotando dicha superficie dura con un instrumento apropiado, p. ej., una esponja, papel de cocina o una bayeta y similares.

60 La composición de limpieza para superficies duras puede estar comprendida en una toallita o almohadilla. Dichas toallitas y almohadillas pueden ser adecuadas para limpiar superficies duras, tales como las que se encuentran en el hogar, superficies de automóviles como parabrisas, y similares. Las toallitas adecuadas pueden ser fibrosas. Las toallitas fibrosas adecuadas pueden comprender fibras poliméricas, fibras de celulosa y combinaciones de las mismas. Las toallitas celulósicas adecuadas incluyen paños de cocina y similares. Las fibras poliméricas adecuadas incluyen polietileno, poliéster y similares. Las fibras poliméricas se pueden unir por hilado para formar la toallita. Los métodos para preparar materiales fibrosos unidos térmicamente se describen en el documento US-5.607.414 (solicitud con

número de serie 08/479.096, Richards y col.), presentada el 3 julio de 1995 (véanse en especial las páginas 16-20) y en la patente US-5.549.589 (Horney y col.), concedida el 27 agosto de 1996 (véanse especialmente las columnas 9 a 10). Las almohadillas adecuadas incluyen espumas y similares, tales como la espuma polimérica hidrófila derivada de HIPE. Estas espumas y sus métodos de preparación se describen en la patente US-5.550.167 (DesMarais) concedida el 27 de agosto de 1996; y en la patente de titularidad compartida US-5.563.179 (solicitud de patente con número de serie 08/370.695 de Stone y col.) presentada el 10 de enero de 1995.

Las composiciones de la presente invención también pueden utilizarse para mejorar el brillo superficial, ya que el perlado de la composición da como resultado una menor formación de residuos sobre la superficie tratada y también una mayor eliminación de residuos cuando se frota la superficie con un trapo.

Además, los copolímeros de utilidad en las composiciones de la presente invención, y las propias composiciones, pueden tener algún efecto antimicrobiano incluyendo adherencia reducida de los microorganismos y/o para reducir el desarrollo de biopelículas sobre una superficie y/o para aumentar la facilidad de limpieza de una biopelícula de una superficie. Estos polímeros y las composiciones que comprenden los polímeros se utilizan para las ventajas de limpieza pero tienen estos efectos secundarios antimicrobianos.

Métodos:

A) Medida del pH:

El pH se mide sobre la composición pura, a 25 °C, usando un pH-metro Sartorius PT-10P con una sonda rellena de gel (tal como la sonda Toledo, número de pieza 52 000 100), calibrada según el manual de instrucciones.

B) Formación de manchas de cal:

Se sumergieron portas de microscopio estándar (Gold Seal Rite-On, núm. de cat. 3050, comercializada por Thermo Fisher Scientific) en la composición de ensayo hasta la porción de la etiqueta del porta. El porta se retiró y el exceso de composición de ensayo se dejó escurrir hacia el recipiente. A continuación, los portas se dejaron en posición horizontal para secar durante 16 horas a 24 °C.

Para imitar la deposición de manchas de cal durante la ducha, se utilizó el siguiente procedimiento:

Con un frasco pulverizador, se pulverizaron los portas de microscopio con agua dura (3,08 mmol/l o 18,1 gpg) a 40 °C, manteniendo el frasco a 23 cm del portaobjetos y pulverizando 7 veces (1,5 ml de líquido por pulverización).

Después, los portas se pulverizaron 3 veces más con agua dura, como se ha descrito anteriormente, y el porta de microscopio se dejó secar durante la noche.

El ciclo de pulverización se repitió 7 veces, con secado entre cada ciclo.

El grado de formación de manchas de cal se midió utilizando un sistema de análisis de imágenes para contar manchas con un tamaño mayor de 2 mm en cualquier dirección.

C) Formación de manchas de espuma de jabón:

Se sumergieron portas de microscopio estándar (Gold Seal Rite-On, núm. de cat. 3050, comercializada por Thermo Fisher Scientific) en la composición de ensayo hasta la porción de la etiqueta del porta. El porta se retiró y el exceso de composición de ensayo se dejó escurrir hacia el recipiente. A continuación, los portas se dejaron en posición horizontal para secar durante 16 horas a 24 °C.

Para imitar la deposición de espuma de jabón (combinación de jabón y depósitos calcáreos) durante la ducha, se utilizó el siguiente procedimiento:

Con un frasco pulverizador, se pulverizaron los portas de microscopio con agua dura (3,08 mmol/l o 18 gpg) a 40 °C, manteniendo el frasco a 23 cm del portaobjetos y pulverizando 3 veces (1,5 ml de líquido por pulverización).

Se preparó una suspensión de espuma de jabón de la siguiente manera: 10 g de jabón en barra Dial™ se hidrataron usando 90 g de agua desmineralizada durante la noche, antes de mezclar bien para garantizar una dispersión uniforme. A continuación, 0,5 g de esta dispersión se dispersaron en 49,5 g de agua desmineralizada (18 MOhm) antes de añadir la mezcla a 450 g de agua dura (3,08 mmol/l o 18 gpg) para formar la espuma de jabón *in situ*. La preparación de espuma de jabón se pulverizó sobre el porta de microscopio 3 veces (1,5 ml de líquido por pulverización).

Después, los portas se pulverizaron 3 veces más con agua dura, como se ha descrito anteriormente, y el porta de microscopio se dejó secar durante la noche.

El ciclo de pulverización con agua dura/espuma de jabón/agua dura se repitió 14 veces, con secado entre cada ciclo.

El grado de formación de manchas de espuma de jabón se midió utilizando un sistema de análisis de imágenes para contar manchas con un tamaño mayor de 2 mm en cualquier dirección.

D) Limpieza de grasa:

Se preparó grasa de soja parcialmente reticulada mediante burbujeo de aire durante 12 horas a través de un aceite de soja de calidad alimentaria no invernizado mantenido a una temperatura de 204 °C.

Se limpió un espejo de 12" por 12" (304,8 mm por 304,8 mm) utilizando éter n-butílico de propilenglicol al 3 % en peso, antes de secar al aire a temperatura ambiente.

Se preparó una máscara de 4" por 4" (101,6 mm x 101,6 mm) usando 4,5 milipulgadas de Mylar™ (0,11 mm de espesor). La máscara se aplicó al espejo y la grasa de soja parcialmente reticulada se aplicó al espejo usando un rodillo de espuma saturado, de manera que se aplicaron 185 mg +/- 2 mg de grasa dentro de la máscara. La grasa se dejó asentar durante 20 minutos antes de comenzar el proceso de limpieza.

Una servilleta de papel (Bounty™ 2 hojas) se pesó y se dobló por la mitad. A continuación, la servilleta de papel se adhirió a la superficie inferior de un utensilio limpiador que pesaba 1 kg. Para imitar la limpieza manual, la superficie inferior del utensilio limpiador comprendía 4 nervaduras de 15,8 mm de altura, 15,8 mm de anchura y 111 mm de longitud, en donde la parte superior de las nervaduras estaba redondeada (con un radio de 7,9 mm), con una distancia de 9,55 mm entre las nervaduras.

De 2,6 a 3,0 ml de la composición de ensayo se pulverizó sobre el área enmascarada del espejo. Después, la superficie del espejo se frotó en una acción horizontal 6 veces antes de frotar en una acción vertical 6 veces. Se retiró la toalla de papel del utensilio y se dejó secar durante la noche a temperatura ambiente antes de volver a pesarla para medir la captación de grasa.

La prueba se repitió 4 veces y se promediaron los resultados.

Ejemplos

Ejemplos no limitativos de síntesis de polímeros adecuados para usar en las composiciones de la presente invención:

Un ejemplo de un polímero catiónico hidrofóbicamente modificado de uso en las composiciones de la presente invención se elabora de la siguiente manera. En un recipiente de reacción, se introducen los monómeros: N,N-dimetilacrilamida (NDMAAM N,N-dimetilacrilamida comercializado por Aldrich, n-octadecil acrilamida (ODAA comercializado por Polysciences), dimetil aminopropilmetacrilamida (DMPMA comercializada por Aldrich), N-2-etilhexil acrilamida comercializada por Aurora Fine Chemicals, LLC, (San Diego, CA, 92126) y N-dodecil acrilamida comercializada por TCI, 1K polidimetilsiloxano (PDMS comercializado por Gelest, como n.º cat. MCR-M11) y 10K PDMS (comercializado por Gelest como n.º cat. MCR-M22) y disolvente (acetato de etilo comercializado por EMD Chemicals se usa como el disolvente de todas las muestras) en las cantidades relacionadas en la tabla 1 siguiente.

El recipiente de reacción se cierra y se calienta a la temperatura (temperatura de reacción °C) también relacionadas en la tabla 1 siguiente. Una vez a temperatura ambiente, el recipiente de reacción se abre y el contenido se purga con un gas inerte, tal como aunque no de forma limitativa, nitrógeno o argón, durante aproximadamente cuatro minutos utilizando un tubo de dispersión de gas calcinado. Durante la purga se añade un iniciador de radicales libres V-67 (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) comercializado por DuPont) o V-70 (2,2'-azobis(2,4 dimetil-4-metoxivaleronitrilo) comercializado por Wako) al recipiente de reacción. Salvo para la muestra 2, el iniciador de radicales libres utilizado es V-67. El iniciador de radicales libres de la muestra 2 es V-70. La cantidad de iniciador de radicales libres se indica en la siguiente tabla 1. El iniciador de radicales libres se añade a aproximadamente ½ del tiempo de purga para garantizar que el iniciador de radicales libres también experimenta algo de depuración. A continuación, el contenido se precinta y se mantiene a la temperatura previamente relacionada en la tabla 1 siguiente durante un tiempo también relacionado en la tabla 1 siguiente. Transcurrido el tiempo indicado (tiempo de reacción), la solución de polímero resultante se enfría a 23 °C ± 2,2 °C, después se precipita en una cosolución de acetato de etilo y hexanos de 40 % a 80 % de acetato de etilo, tales como acetato de etilo al 50 % y hexano al 50 % en volumen. El precipitado se aísla de la mezcla de disolvente y se seca. Una vez seco, el producto puede usarse tal cual o puede disolverse en un sistema disolvente de elección según la aplicación. El disolvente puede ser agua. La reacción se completa de forma que menos de 100 ppm de los monómeros quedan sin reaccionar. El peso molecular promedio en peso de los polímeros resultantes estuvo comprendido de 100.000 a 500.000 dalton.

Tabla 1: Los niveles de monómero y las variables de reacción para producir los polímeros para usar en la presente invención.

Polímero	Monómero 1	Monómero 2	Monómero 3	Monómero 4	Monómero 5	Monómero 6	Monómero 7	Monómero 8	Monómero 9	Disolvente	Iniciador	T °C	Tiempo
----------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	------------	-----------	------	--------

		1 (g)	2	(g)		(g)		4(g)	(g)	(g)		de reacción (horas)
1*	NDMAAM ¹	9,91	ODAA ²	0,11	DMAAPMA ⁵	-	-	-	50	0,2	60	24
2	NDMAAM ¹	9,9	ODAA ²	0,1	DMAAPMA ⁵	0,2	-	-	50	0,2	60	24
3	NDMAAM ¹	9,9	ODAA ²	0,1	DMAAPMA ⁵	0,5	-	-	50	0,2	60	24
4	NDMAAM ¹	9,9	ODAA ²	0,1	DMAAPMA ⁵	1,0	-	-	50	0,2	60	24
5	NDMAAM ¹	9,3	ODAA ²	0,55	DMAAPMA ⁵	0,2	-	-	50	0,2	60	24
6	NDMAAM ¹	44	ODAA ²	1	DMAAPMA ⁵	2,5	1K PDMS ⁶	2,5	250	1	60	70
7	NDMAAM ¹	38	ODAA ²	2	DMAAPMA ⁵	5	10K PDMS ⁷	5	250	1	60	53
8	NDMAAM ¹	44	C12 ⁴	1	DMAAPMA ⁵	2,5	1K PDMS ⁶	2,5	250	1	60	24
9	NDMAAM ¹	37,5	C12 ⁴	2,5	DMAAPMA ⁵	5	10K PDMS ⁷	5	250	1	60	24
10	NDMAAM ¹	36	ODAA ²	0,5	DMAAPMA ⁵	13,5	-	-	250	1	60	53
11	NDMAAM ¹	31,5	ODAA ²	12,5	DMAAPMA ⁵	6	-	-	250	1	60	24
12	NDMAAM ¹	30	ODAA ²	1	DMAAPMA ⁵	2	1K PDMS ⁶	20	250	1	60	24

* para usar en las composiciones comparativas

1 N,N-dimetilacrilamida

2 n-octadecil acrilamida

3 C8 es N-2-etilhexil acrilamida

4 C12 es N-dodecil acrilamida

5 dimetil aminopropilmetacrilamida

6 polidimetilsiloxano de peso molecular 1.000 Da

7 polidimetilsiloxano de peso molecular 10.000 Da

Tabla 2: Los polímeros resultantes tuvieron la siguiente composición en porcentaje molar:

Polímero	Monómero 1	% en moles	Monómero 2	% en moles	Monómero 3	% en moles	Monómero 4	% en moles
1*	NDMAAM ¹	99,67	ODAA ²	0,33	DMAAPMA ⁵	0	-	-
2	NDMAAM ¹	98,43	ODAA ²	0,31	DMAAPMA ⁵	1,26	-	-
3	NDMAAM ¹	96,60	ODAA ²	0,30	DMAAPMA ⁵	3,10	-	-
4	NDMAAM ¹	93,70	ODAA ²	0,29	DMAAPMA ⁵	6,01	-	-
5	NDMAAM ¹	96,91	ODAA ²	1,77	DMAAPMA ⁵	1,32	-	-
6	NDMAAM ¹	95,36	ODAA ²	0,67	DMAAPMA ⁵	3,44	1K PDMS ⁶	0,54
7	NDMAAM ¹	90,82	ODAA ²	1,47	DMAAPMA ⁵	7,58	10K PDMS ⁷	0,12
8	NDMAAM ¹	95,36	C12 ⁴	0,67	DMAAPMA ⁵	3,44	1K PDMS ⁶	0,54
9	NDMAAM ¹	90,38	C12 ⁴	1,86	DMAAPMA ⁵	7,65	10K PDMS ⁷	0,12

* para usar en las composiciones comparativas

Tabla 3: Las siguientes composiciones de limpieza para superficies duras se prepararon y se evaluaron tanto para la formación de manchas de espuma de jabón como para la eficacia limpiadora de la grasa:

	Ej. 1 % en peso	Ej. 2 % en peso	Ej. 4 % en peso	Ej. 4 % en peso	Ej. A* % en peso	Ej. B* % en peso
Agua	24,95	24,95	24,95	24,95	24,95	24,95
etanol	75	75	75	75	75	75
Polímero 2	0,05	-	-	-	-	-
Polímero 3	-	0,05	-	-	-	-
Polímero 4	-	-	0,05	-	-	-
Polímero 5	-	-	-	0,05	-	-
Polímero 1*	-	-	-	-	0,05	-
Gafquat 734 ⁸	-	-	-	-	-	0,05
Formación de manchas de espuma de jabón (número de manchas después de 14 ciclos)	12	9	9	12	16	17
Limpieza de grasa (mg)	99,25	-	-	109,5	91	67

* Comparativa

8 Copolímero de vinilpirrolidona cuaternizada/dimetilaminoetil metacrilamida, comercializado por Ashland Chemicals.

Como puede observarse en los datos anteriores, las composiciones de limpieza para superficies duras de la presente invención proporcionan una reducción en la formación de manchas de espuma de jabón y una limpieza mejorada de la grasa.

- 5 Las siguientes composiciones se prepararon mezclando los siguientes ingredientes en los niveles necesarios:

	Ej. 5 % en peso	Ej. 6 % en peso	Ej. 7 % en peso	Ej. 8 % en peso	Ej. 9 % en peso	Ej. C* % en peso	Ej. D* % en peso
Etoxilado de alcohol C11 EO9	0,0125	0,0125	0,0125		0,0125	0,0125	
Óxido de amina C12-14	0,0125	0,0125	0,0125		0,0125	0,0125	
Perfume	0,03	0,03	0,03		0,03	0,03	
Colorante	0,003	0,003	0,003		0,003	0,003	
Éter n-butílico de propilenglicol	3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ácido cítrico	2	2	2	-	-	2	-
Goma de xantano	0,3	0,3	0,3		0,3	0,3	
Conservante	0,01	0,01	0,01		0,01	0,01	
Polímero 2		0,1					
Polímero 5	0,1	0,4	0,1	0,01	0,1		
GAFQuat 734 ⁸						0,1	0,1
Agua	Hasta 100 %	Hasta 100 %	Hasta 100 %	Hasta 100 %	Hasta 100 %	Hasta 100 %	Hasta 100 %
pH	2,2	2,2	2,0	8,7	9,5	2,0	7
Formación de manchas calcáreas (cantidad de manchas después de 7 ciclos)	12	5	2	9	6	34	45

Como puede observarse en los datos anteriores, las composiciones de limpieza para superficies duras de la presente invención (ejemplos 5 a 9) proporcionan una reducción en la formación de manchas de depósitos calcáreos, en comparación con los ejemplos comparativos (C y D).

10

Los siguientes son ejemplos no limitativos de la presente invención:

Ingredientes (% en peso)	I	II	III	IV	V	VI	VII
Polímero 5	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4
Polímero 2	-	-	-	-	-	-	0,1
éter n-butílico de propilenglicol	3	0,5	3	0,5	0,5	3	0,5
Ácido cítrico	2	-	-	-	-	2	2
Alcohol lineal (C11) etoxilado, POE-9 ⁹	-	-	-	0,025	0,025	0,0125	0,0125
Óxido de amina C12-14	-	-	-			0,0125	0,0125
Perfume	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Colorante	-	-	-	0,003	0,003	0,003	0,003
A pH (utilizando ácido fórmico)	-	-	-	-	-	3	3
Goma de xantano	-	-	-	-	-	0,3	0,3
Conservante	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Agua	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.

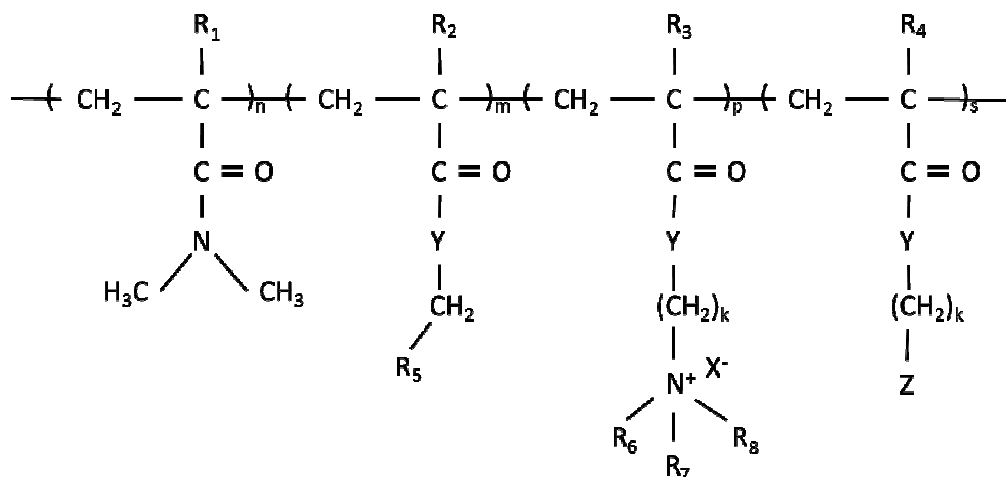
⁹ Biosoft N1-9, suministrado por Stepan

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de limpieza líquida para superficies duras que comprende:

(a) Un polímero catiónico hidrofóbicamente modificado que tiene la fórmula:



10 en donde:

n, m, p, y s son el % en moles de los monómeros respectivos, de manera que:

15 n es de 80 a 99,5;
 m es de 0 a 10;
 p es de p es de 0,25 a 15;
 s es de 0 a 10;
 m + s es al menos 0,01;
 20 con la condición de que la suma del % en moles totalice 100 %;

R₁, R₂, R₃, y R₄ son independientemente H o CH₃;

R₅ es un grupo alquilo de C7 a C21;

25 R₆, R₇, R₈, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo de C1 a C4;

Y es independientemente O o NH;

Z es silicona o un derivado de la misma;

k es independientemente de 1 a 18;

30 X es un anión, preferiblemente Cl⁻, Br⁻, I⁻, HSO₄⁻, CH₃SO₄⁻, C₂H₅SO₄⁻, u OH⁻;

y
 (b) un tensioactivo detergente, disolvente o mezclas de los mismos.

- 35 2. La composición limpiadora para superficies duras según la reivindicación 1, en donde el polímero catiónico hidrofóbicamente modificado tiene un peso molecular de menos de 1.500.000 Dalton, preferiblemente de 100.000 a 500.000 Dalton.
- 40 3. La composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el polímero catiónico hidrofóbicamente modificado, n es de 85 a 97, preferiblemente, de 88 a 95.
4. La composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el polímero catiónico hidrofóbicamente modificado, m es de 0,25 a 7, preferiblemente, de 0,5 a 5.
- 45 5. La composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el polímero catiónico hidrofóbicamente modificado, p es de 0,5 a 15, preferiblemente, de 2 a 10.

6. La composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el polímero catiónico hidrofóbicamente modificado, s es de 0,01 a 1, preferiblemente, de 0,01 a 0,5.
- 5 7. La composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde en el polímero catiónico hidrofóbicamente modificado, s es 0.
8. La composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el polímero catiónico hidrofóbicamente modificado, R₅ es un grupo alquilo de C16 a C20, más preferiblemente C18.
- 10 9. La composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el polímero catiónico hidrofóbicamente modificado, R₆ es H, y R₇, R₈, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: metilo, etilo y propilo.
- 15 10. La composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 u 8 a 9, en donde en el polímero catiónico hidrofóbicamente modificado, Z es una silicona o derivado seleccionado del grupo que consiste en un polidimetilsiloxano, una aminosilicona, una silicona catiónica, un poliéter de silicona, una silicona cíclica, una silicona fluorada y mezclas de los mismos, preferiblemente polidimetilsiloxano.
- 20 11. La composición limpiadora para superficies duras según la reivindicación 10, en donde Z es una silicona o derivado que tiene un peso molecular de 250 a 40.000, preferiblemente de 500 a 20.000, más preferiblemente de 1.000 a 10.000 Da.
- 25 12. La composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición comprende tensioactivo detergente seleccionado del grupo que consiste en: tensioactivo aniónico, tensioactivo no iónico, y mezclas de los mismos, preferiblemente a un nivel de 0,00025 % en peso a 15 % en peso, más preferiblemente de 0,002 % en peso a 7 % en peso, más preferiblemente de 0,004 % en peso a 3,0 % en peso, con máxima preferencia de 0,01 % en peso a 0,65 % en peso de la composición limpiadora para superficies duras.
- 30 13. La composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición limpiadora para superficies duras comprende disolvente, preferiblemente a un nivel de 0,005 % en peso a 10 % en peso en peso de la composición total de dicho disolvente, preferiblemente de 0,01 % en peso a 7,0 % en peso, más preferiblemente de 0,025 % en peso a 5,5 % en peso y con máxima preferencia de 0,25 % en peso a 3,0 % en peso.
- 35 14. Una toallita o almohadilla que comprende la composición limpiadora para superficies duras según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 40