



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 152**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02798112 .5**

86 Fecha de presentación : **04.09.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1423495**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2004**

54 Título: **Composición limpiadora para evitar depósitos calcáreos.**

30 Prioridad: **06.09.2001 US 947892**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2007**

73 Titular/es: **Colgate-Palmolive Company**  
**300 Park Avenue**  
**New York, New York 10022, US**

72 Inventor/es: **Durbut, Patrick y**  
**Broze, Guy**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 268 152 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 para evitar depósitos calcáreos.

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de limpieza para evitar la formación de depósitos calcáreos y restos de jabón para superficies de cerámica, donde la composición incluye un tensioactivo, con exclusión de los tensioactivos catiónicos, un copolímero hidrofizante de óxido de polietileno-policarboxilato y agua.

**10 Antecedentes de la invención**

Se ha descrito numerosas composiciones en diversas patentes. No obstante, uno de los principales problemas que se presentan con estas composiciones de limpieza reside en que los depósitos calcáreos y los restos de jabón no se pueden eliminar de una manera efectiva de la superficie que se está tratando. Las composiciones de limpieza que se conocen en la técnica para eliminar los depósitos calcáreos de una manera efectiva son composiciones ácidas. En la técnica, también se sabe que es posible prevenir la formación de depósitos calcáreos y la acumulación de restos de jabón sobre las superficies duras mediante la utilización de agentes quelantes o secuestrantes en las composiciones de limpieza líquidas alcalinas.

El documento de patente con el número EP-0875555 describe el uso de un polímero de polisacáridos o una mezcla de los mismos, en una composición ácida líquida para tratar una superficie dura, con el fin de reducir la formación de depósitos calcáreos sobre la superficie, cuando la misma entra en contacto con el agua. La composición líquida tiene un pH inferior a 4.

El documento de patente con el número EP-0875554 describe la utilización de un polímero estable con los ácidos, seleccionado del grupo que consiste en un policarboxilato, un polímero de poliestireno sulfonato, un homo-/co-polímero de vinilpirrolidona, un polialcoxilenglicol y mezclas de los mismos, en una composición ácida líquida que tenga un pH inferior a 5. Las citadas composiciones ácidas son adecuadas para eliminar las manchas que contienen depósitos calcáreos de una superficie dura.

El documento de patente con el número EP-0982394 describe una composición líquida que tiene un pH comprendido entre 7 y 14, para limpiar superficies duras, la cual comprende un homo- o un co-polímero de vinilpirrolidona y un polímero de polisacárido. No obstante, allí no se describe ninguna de las composiciones que se detallan en la presente invención, que comprenda un copolímero de óxido de polialquilenopolicarboxilato.

El documento de patente de los Estados Unidos con el número US-6034046 describe el uso de un agente para prevenir la acumulación de restos de jabón, donde dicho agente se selecciona del grupo que consiste en una sal trisódica de ácido diabético de metilglicina, un ácido poliaspártico, una sal sódica de ácido imino-disuccínico y sal sódica de ácido glutámico-ácido N,N-diacético. Otro agente que se describe en el documento de patente de los Estados Unidos con el número US-6034046, que se puede usar para prevenir la acumulación de restos de jabón es una sal sódica de un copolímero de anhídrido maleico y una olefina. No obstante, allí no se describen composiciones líquidas con pH neutro como las que se describen en la presente invención, que comprendan un copolímero de óxido de polialquilenopolicarboxilato.

**45 Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de limpieza para evitar la formación de depósitos calcáreos, la cual comprende un tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos zwitteriónicos, tensioactivos aniónicos, o mezclas de los mismos, y un copolímero hidrofizante de óxido de polietileno-policarboxilato y agua, donde la composición, preferiblemente, no contiene tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos que contengan grupos etoxilato, polímero que contenga silicio, polímeros que contengan amino, copolímeros de polivinil-pirrolidona o polímeros de N-óxido de polivinil-piridina.

Constituye un objeto de la presente invención proporcionar una composición de limpieza para evitar la formación de depósitos calcáreos, en la cual el polímero hidrofizante confiera a la superficie tratada una naturaleza hidrofílica, de manera que el ángulo de contacto del agua sobre la superficie tratada sea menor que 40°, más preferiblemente, menor que 30°.

Otro objeto de la invención reside en proveer una composición de limpieza para evitar la formación de depósitos calcáreos que, después haberla utilizado para tratar la superficie y de que ésta se haya secado, deje dicha superficie libre de vetas, suciedad y manchas.

**65 Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a una composición de limpieza para cerámicos, que confiere una naturaleza hidrofílica a la superficie que se está tratando y que la libera de depósitos calcáreos, donde la composición comprende lo siguiente, cuyos porcentajes se expresan en peso:

## ES 2 268 152 T3

(a) 0,01% a 10%, más preferiblemente, 0,1% a 5% de al menos un tensioactivo, con exclusión de los tensioactivos catiónicos;

5 (b) 0,01% a 5%, más preferiblemente, 0,1% a 2% de un polímero hidrofizante, que es un copolímero de óxido de polietileno-policarboxilato;

(c) preferiblemente, 0,1% a 10% de un cotensioactivo miscible en agua, que tenga una aptitud limitada o bien, que sea sustancialmente incapaz de disolver las manchas aceitosas o grasosas, y

10 (d) el resto de agua, donde la composición, preferiblemente, no contiene un polímero con contenido de amino, un polímero con contenido de silicio, un tensioactivo no iónico que contenga grupos etoxilato, un copolímero de polivinilpirrolidona o polímeros de N-óxido de polivinilpiridina.

15 El tensioactivo empleado en la presente invención se selecciona del grupo que consiste en tensioactivos zwitteriónicos, tensioactivos aniónicos o mezclas de los mismos. El tensioactivo zwitteriónico empleado es una betaína hidrosoluble, que tiene la fórmula general:



25 en la que  $\text{X}^-$  se selecciona del grupo que consiste en  $\text{COO}^-$  y  $\text{SO}_3^-$ , y  $\text{R}_1$  es un grupo alquilo que tiene entre 10 y aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente, de 12 a 16 átomos de carbono, o el radical amido:



35 donde R es un grupo alquilo que tiene aproximadamente 9 a 19 átomos de carbono, y a es un número entero comprendido entre 1 y 4;  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son, cada uno de ellos, grupos alquilo que tienen de 1 a 3 carbonos y, preferiblemente, 1 carbono;  $\text{R}_4$  es un grupo alquilo o hidroxialquilo que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono y, opcionalmente, un grupo hidroxilo. Las alquildimetil-betaínas típicas incluyen decildimetil-betaína o acetato de 2-(N-decil-N,N-dimetilamoníaco), cocodimetil-betaína o acetato de 2-(N-coco-N,N-dimetilamoníaco), miristil-dimetilbetaína, palmítol-dimetil-betaína, lauril-dimetilbetaína, cetil-dimetilbetaína, estearil-dimetilbetaína, etc. De un modo similar, las amidobetaínas incluyen cocoamidoetilbetaína, cocoamidopropilbetaína y similares. Las amidosulfobetaínas incluyen cocoamidoetil-sulfobetaína, cocoamidopropil-sulfobetaína y similares. Una betaína preferida es coco amidopropil( $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ )-dimetilbetaína. Tres tensioactivos de betaína preferidos son Empigen BS/CA, de Albright y Wilson, Rewoteric AMB 13 y Goldschmidt Betaine L7.

45 Los tensioactivos de sulfonato aniónicos que se pueden usar en la composición de la presente invención son hidrosolubles e incluyen las sales sódica, potásica, amónica y de etanolamonio de alquil( $\text{C}_8$ - $\text{C}_{16}$ )-bencensulfonatos lineales; sulfonatos de parafina  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{20}$ , sulfatos de alquilo  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ , alquilétersulfatos etoxilados y mezclas de los mismos. El tensioactivo de sulfonato aniónico preferido es un tensioactivo de alquilétersulfato etoxilado de alquilo.

50 Los sulfonatos de parafina pueden ser monosulfonatos o di-sulfonatos y normalmente son mezclas de los mismos, obtenidos por sulfonación de parafinas de 10 a 20 átomos de carbono. Los sulfonatos de parafina preferidos son los que tienen cadenas de átomos de carbono  $\text{C}_{12-18}$  y, más preferiblemente, son de cadenas  $\text{C}_{14-17}$ . Los sulfonatos de parafina que tienen el/los grupo/s sulfonato/s distribuido/s por la cadena de parafina se describen en los documentos de patente de los Estados Unidos con los números 2.503.280; 2.507.088; 3.260.744; y 3.372.188; y también, en el documento de patente alemana con el número 735.096. Dichos compuestos pueden prepararse de acuerdo con las especificaciones y, convenientemente, el contenido de sulfonatos de parafina que quede fuera del intervalo de  $\text{C}_{14-17}$  será menor y estará minimizado, al igual que todo contenido de di- o poli-sulfonatos.

60 Los ejemplos de otros detergentes aniónicos sulfonatados adecuados son los ampliamente conocidos sulfonatos aromáticos mononucleares de alquilo superior, como por ejemplo, sulfonatos de alquilbenceno superior, que contienen de 9 a 18 ó, preferiblemente, de 9 a 16 átomos de carbono en el grupo alquilo superior, en una cadena recta o ramificada, o los toluen-sulfonatos de alquilo  $\text{C}_{8-15}$ . Un alquilbencensulfonato preferido es un alquilbencen-sulfonato lineal, que tenga un contenido mayor de isómeros de 3-fenilo (o superior) y un contenido correspondientemente menor (bien por debajo del 50%) de isómeros de 2-fenilo (o inferior), como por ejemplo, los sulfonatos en los que el anillo de benceno está unido principalmente en la posición 3 ó superior (por ejemplo, en la posición 4, 5, 6 ó 7) del grupo alquilo, y el contenido de los isómeros en el que el anillo de benceno está unido en la posición 2 ó 1 es correspondientemente bajo. Los materiales preferidos se detallan en el documento de patente de los Estados Unidos con el número 3.320.174, especialmente, aquéllos en los que los alquilos tienen entre 10 y 13 átomos de carbono.

## ES 2 268 152 T3

Los tensioactivos de alquilétersulfato  $C_{8-18}$  etoxilados tienen la estructura:



5 en la que n varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 22, más preferiblemente, de 1 a 3; R es un grupo alquilo que tiene entre aproximadamente 8 y aproximadamente 18 átomos de carbono, más preferiblemente, de 12 a 15, y cortes naturales, por ejemplo,  $C_{12-14}$  ó  $C_{12-16}$ ; y M es un catión de amonio o un catión metálico, lo más preferiblemente, sodio.

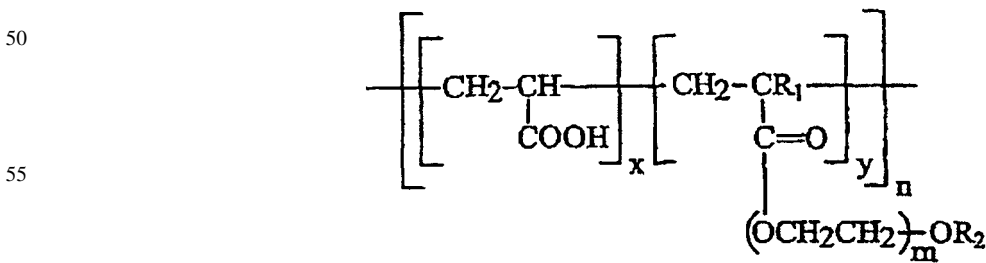
10 El alquilétersulfato etoxilado se puede preparar sulfatando el producto de condensación de óxido de etileno y alcohol  $C_{8-10}$ , y neutralizando el producto resultante. Los alquilétersulfatos etoxilados difieren entre sí en la cantidad de átomos de carbono presentes en los alcoholes y en la cantidad de moles de óxido de etileno que se hacen reaccionar con un mol de dicho alcohol. Los éter-polietileno-sulfatos de alquilo etoxilados preferidos contienen entre 12 y 15 átomos de carbono en los alcoholes y en los grupos alquilo de los mismos, por ejemplo, sulfato de miristilo (3 EO) sódico.

20 Los étersulfatos de alquil( $C_{8-18}$ )-fenilo etoxilados que contienen de 2 a 6 moles de óxido de etileno en la molécula también son adecuados para usar en las composiciones de la invención. Estos detergentes se pueden preparar haciendo reaccionar un fenol de alquilo con 2 a 6 moles de óxido de etileno y sulfatando y neutralizando el alquilfenol etoxilado resultante. El alquilétersulfato etoxilado está presente en la composición a una concentración de 0 a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente, de aproximadamente 0,1% en peso a 5% en peso.

25 Los cotensioactivos adecuados para las composiciones de esta invención son alcoholes  $C_3-C_4$  hidrosolubles, poli-*etilenglicoles* de la fórmula  $HO(CH_2CH_2O)_nH$ , donde n varía entre aproximadamente 8 y aproximadamente 14; *polipropilenglicol* de la fórmula  $HO(CH_2CH(CH_3)O)_nH$ , donde n es un número que varía de 2 a 18, y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, y mono-alquil( $C_1-C_6$ )-éteres y ésteres de *etilenglicol* y *propilenglicol*, que tienen las fórmulas estructurales  $R(X)_nOH$  y  $R_1(X)_nOH$ , donde R es alquilo  $C_1-C_6$ ;  $R_1$  es un grupo acilo  $C_2-C_4$ ; X es ( $OCH_2CH_2$ ) o ( $OCH_2(CH_3)CH$ ); y n es un número que varía entre 1 y 4.

30 Los miembros representativos del *propilenglicol* incluyen *dipropilenglicol* y *polipropilenglicol*, que tengan un peso molecular de 200 a 1000, por ejemplo, *polipropilenglicol* 400. Otros éteres de glicol satisfactorios son *monobutilé-ter* de *etilenglicol* (*butil-cellosolve*), *monobutilé-ter* de *dietilenglicol* (*butilcarbitol*), *monometilé-ter* de *propilenglicol*, *monometilé-ter* de *dipropilenglicol*, *monobutilé-ter* de *trietilenglicol*, *monobutilé-ter* de mono-, di-, tri-*propilenglicol*, *monobutilé-ter* de *tetraetilenglicol*, *monometilé-ter* de mono-, di-, tri-*propilenglicol*, *monohexilé-ter* de *etilenglicol*, *monohexilé-ter* de *dietilenglicol*, *monoetilé-ter* de *etilenglicol*, *monometilé-ter* de *etilenglicol*, *monopropilé-ter* de *etilenglicol*, *monopentilé-ter* de *etilenglicol*, *monometilé-ter* de *dietilenglicol*, *monoetilé-ter* de *dietilenglicol*, *monopropilé-ter* de *dietilenglicol*, *monopentilé-ter* de *dietilenglicol*, *monopropilé-ter* de *trietilenglicol*, *monoetilé-ter* de *trietilenglicol*, *monometilé-ter* de *trietilenglicol*, *monopentilé-ter* de *trietilenglicol*, *monohexilé-ter* de *trietilenglicol*, *monopropilé-ter* de mono-, di-, tri-*propilenglicol*, *monometilé-ter* de mono-, di-, tri-*propilenglicol*, *monopentilé-ter* de mono-, di-, tri-*propilenglicol*, *monometilé-ter* de mono-, di-, tri-*butilenglicol*, *monohexilé-ter* de mono-, di-, tri-*butilenglicol*, *monopropilé-ter* de mono-, di-, tri-*butilenglicol*, *monoetilé-ter* de mono-, di-, tri-*butilenglicol*, *monopentilé-ter* de mono-, di-, tri-*butilenglicol*, *monobutilé-ter* de mono-, di-, tri-*butilenglicol*, *monoacetato* de *etilenglicol* y *propionato* de *dipropilenglicol*.

45 El polímero hidrofizante usado en las presentes composiciones es un copolímero óxido de polietileno-ácido policarboxílico, que tiene la estructura de:



60 donde  $R_1$  es H o un grupo metilo;  $R_2$  es H o un grupo alquilo, que tiene de 1 a 4 carbonos y, preferiblemente, 1 carbono; la relación de x a y es de aproximadamente 8:1 a 10:1, preferiblemente, de 9:1; m varía entre aproximadamente 80 y 100, alcanzando, preferiblemente, un valor de 90, aproximadamente; la relación en peso de las cadenas laterales de policarboxilato a óxido de polietileno es de aproximadamente 20/80; y la masa molecular es de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 110.000, más preferiblemente, de alrededor de 100.000. Un copolímero preferido es un copolímero de ácido acrílico- monometacrilato de monometilé-ter de polietilenglicol, comercializado por BASF, como Sokalan HP80.

## ES 2 268 152 T3

El tensioactivo zwitteriónico, el tensioactivo aniónico o las mezclas de los mismos, y el copolímero hidrofílico de óxido de polietileno-ácido policarboxílico se solubilizan en el agua. A la composición también pueden añadirse sales hidrotópicas hidrosolubles, que incluyen sales de sodio, potasio, amonio y mono-, di- y tri-etanolamónio. Si bien el medio acuoso es básicamente agua, preferiblemente dichos agentes solubilizantes se incluyen para controlar la viscosidad de la composición líquida y para controlar las propiedades de turbiedad/claridad a bajas temperaturas. Normalmente, resulta conveniente mantener la claridad a una temperatura comprendida en el intervalo de 5°C a 10°C. Por lo tanto, la proporción de solubilizante por lo general variará entre 1% y 15%, preferiblemente, de 2% a 12%, lo más preferiblemente, de 2% a 8%, en peso de la composición detergente, siendo la proporción de etanol -cuando está presente- del 5% en peso o menos, para proporcionar una composición que tenga un punto de inflamación superior a los 46°C. Preferiblemente, el ingrediente solubilizante será una mezcla de etanol y sulfonato de xileno sódico o bien, sulfonato de cumeno sódico o una mezcla de dichos sulfonatos, o etanol y urea. Es posible adicionar sales inorgánicas, tales como sulfato de sodio, sulfato de magnesio, cloruro de sodio y citrato de sodio a concentraciones de 0,5 a 4,0% en peso, para controlar la turbiedad de la solución resultante. Es posible usar sal de magnesio con formulaciones a un pH neutro o ácido, porque el hidróxido de magnesio no precipita en estos niveles de pH. Se pueden usar otros ingredientes diversos, tales como urea, a una concentración de 0,5 a 4,0% en peso o urea a la misma concentración de 0,5 a 4,0% en peso, como agentes solubilizantes. Otros ingredientes que se han añadido a las composiciones a concentraciones de 0,1 a 4,0% en peso son perfumes, bisulfito sódico, ETDA y HETDA. Los ingredientes solubilizantes anteriores también facilitan la fabricación de las composiciones de la invención, porque tienden a inhibir la formación de geles.

Las composiciones líquidas de la presente invención tienen un pH que varía entre aproximadamente 6 y aproximadamente 8, más preferiblemente, es aproximadamente neutro. Así, pueden comprender, como ingrediente opcional, una fuente de acidez o alcalinidad con el fin de realizar el ajuste del pH. Las fuentes adecuadas de acidez para usar en la presente son ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Las fuentes adecuadas de alcalinidad para usar en la presente son los álcalis cáusticos, tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

Además de los constituyentes esenciales previamente mencionados y de los constituyentes opcionales del detergente líquido de bajo poder detergente, también se pueden emplear adyuvantes normales y convencionales, toda vez que no afecten en forma adversa las propiedades del detergente. Así, se pueden usar diversos agentes colorantes y perfumes; absorbentes de luz ultravioleta, tales como los Uvinuls, que son productos de GAF Corporation; agentes secuestrantes, tales como tetraacetatos de etilendiamina; heptahidrato de sulfato de magnesio; agentes perlizantes y opacantes; modificadores del pH; etc. La proporción de dichos materiales adyuvantes, en total, no superará normalmente el 15% en peso de la composición detergente, y los porcentajes de la mayoría de dichos componentes individuales serán de un máximo de 5% en peso y preferiblemente, de menos del 2% en peso. Se puede incluir formato de sodio en la fórmula como conservante, a una concentración de 0,1 a 4,0%. Se puede usar bisulfito de sodio como un estabilizante de los colores, a una concentración de 0,01 a 0,2% en peso. Las presentes composiciones se preparan fácilmente, mediante simples métodos de mezcla, partiendo de componentes fácilmente disponibles que, durante el almacenamiento, no afectan de un modo adverso la composición completa.

Los líquidos de la presente composición se preparan fácilmente por simples métodos de mezcla, partiendo de componentes fácilmente disponibles que, durante el almacenamiento, no afectan de un modo adverso la composición completa.

Los siguientes ejemplos ilustran las composiciones de limpieza líquidas de la invención descrita. Las composiciones ejemplificadas son a título ilustrativo solamente y no limitan el alcance de la invención. Salvo que se especifique de otro modo, las proporciones mencionadas en los ejemplos y en todas las demás partes de la memoria descriptiva son en peso.

### Ejemplo 1

Las siguientes fórmulas se prepararon a temperatura ambiente, por simples procedimientos de mezcla de líquidos, usando los siguientes materiales:

CAPB:	Cocoamidopropil-dimetilbetaína, comercializada por Albright y Wilson como Empigen BS/CA.
AEOS.2EO:	Etoxisulfato de alcohol, que tiene dos grupos etoxi en promedio, comercializado por Stepan como Steol 23-2S/70CIT.
Gluta.:	Sal sódica de N,N-diacetato de ácido glutámico.
Acusol 460NK:	Copolímero de anhídrido maleico y olefina, comercializado por Rhom Haas.
Sokalan HP80:	Copolímero de óxido de polietileno-ácido policarboxílico, de BASF.
PGNBE:	Mono n-butíler de propilenglicol.

ES 2 268 152 T3

	A	B	C	D	E	F	G
CAPB	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5
AEOS.2EO	-	-	-	-	-	-	0,5
Gluta.	1,0	-	-	-	-	-	-
Acusol 460NK	1,0	1,0	1,0	-	-	-	-
Sokalan HP80	-	1,0	6,0	2,0	1,5	1,0	1,0
Mezcla de PGNBE/Etanol (50/50)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Agua	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto
pH	11,5	10,5	8,0	7,0	7,0	7,0	7,0

Se llevaron a cabo unas pruebas para evitar la acumulación de restos de jabón en las muestras A a F. La composición A se usa como una composición de referencia, que contiene los ingredientes activos que se describen en el documento de Patente de los Estados Unidos con el número 6.034.046. El procedimiento de prueba es el siguiente. Primero se rocía una composición de prueba sobre azulejos de cerámica blanca (de 15 x 15 cm), que se colocan en un dispositivo vertical, a una distancia cercana a los 30 cm, usando un dispositivo a gatillo. Se oprime el gatillo cuatro veces para suministrar una cantidad apropiada de la composición de prueba sobre la superficie. El azulejo tratado se deja secar durante 15 minutos a temperatura ambiente. Sobre el azulejo de cerámica tratado, se rocía una solución de cloruro de calcio 0,2 M (oprimiendo el gatillo una sola vez), e inmediatamente después se aplica una solución de oleato de sodio 0,08 M, que contiene 0,05 g/l de un colorante rojo (oprimiendo el gatillo cuatro veces), para formar una película de restos de jabón sobre dicho azulejo de cerámica, que todavía se sostiene en posición vertical. Luego, al azulejo cubierto con los restos de jabón se lo rocía de inmediato con la composición sometida a prueba, a una distancia de 30 cm aproximadamente. Se oprime el gatillo cuatro veces para suministrar una cantidad apropiada de la composición de prueba sobre cada azulejo cubierto con restos de jabón. Todo el ciclo de cuatro etapas [rociado de la composición de prueba, rociado de la solución de cloruro de calcio, rociado de la solución de oleato de sodio y, finalmente, repetición del rociado con la composición de prueba] se repite cinco veces. Se realiza una evaluación visual de la capacidad para evitar la acumulación de restos de jabón de la composición de prueba, empleando una escala de 1 a 10. El puntaje más bajo -de 1- es para un azulejo totalmente cubierto con la película roja de restos acumulados de jabón y corresponde a la inexistencia de propiedades de prevención, mientras que el puntaje de 10 se asigna a una composición que hace desaparecer la película roja de restos de jabón, dejando el azulejo limpio y blanco. Se emplean puntajes intermedios cuando se observa una cobertura parcial de la superficie del azulejo con restos de jabón. Se utiliza agua de grifo, con una dureza de 350 ppm a modo de control en las mismas condiciones de prueba que se describieron con anterioridad.

	A	B	C	D	E	F	Control
pH	11,5	10,5	8,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Prueba de prevención de la acumulación de restos de jabón	9	7	7	9	9	9	3

Por los resultados presentados en el Ejemplo 1, puede inferirse que la composición B no es tan efectiva para evitar que los restos de jabón se depositen sobre la superficie de cerámica, como la composición de referencia A. La composición D logra el mismo rendimiento que la composición de referencia A, en tanto que tiene un pH neutro más que un pH alcalino. Las composiciones E y F también muestran excelentes propiedades de prevención de acumulación de restos de jabón, con un contenido menor de ingredientes activos que la composición de referencia A.

## ES 2 268 152 T3

### Ejemplo 2

Las siguientes fórmulas se prepararon a temperatura ambiente, por simples procedimientos de mezcla de líquidos, usando los siguientes materiales:

- 5      CAPB:              Cocoamidopropil-dimetilbetaína, comercializada por Albright y Wilson como Empigen BS/CA.
- 10     AEOS.2EO:        Etoxisulfato de alcohol, que tiene dos grupos etoxi en promedio, comercializado por Stepan como Steol 23-2S/70CIT.
- Gluta.:             Sal sódica de N,N-diacetato de ácido glutámico.
- 15     Acusol 460NK:    Copolímero de anhídrido maleico y olefina, comercializado por Rhom Haas.
- Sokalan HP80:    Copolímero de óxido de polietileno-ácido policarboxílico, de BASF.
- PGNBE:           Mono n-butiléter de propilenglicol.

20

	A	B	C	D	Agua de grifo	Di-agua
25 CAPB	1,0	1,0	1,0	-	-	-
AEOS.2EO	-	-	-	1,0		
Gluta.	1,0	-	-	-	-	-
30 Acusol 460NK	1,0	-	-	-	-	-
Sokalan HP80	-	1,0	1,5	1,0	-	-
Mezcla de	3,0	3,0	3,0	3,0	-	-
35 PGNBE/Etanol (50/50)						
Agua	Resto	Resto	Resto	Resto	-	-
40						
pH	11,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
45 Prueba de prevención de la acumulación de depósitos calcáreos	9	9	9	9	1	5

50

Se llevó a cabo una prueba de prevención de depósitos calcáreos, usando las muestras A a D en el Ejemplo 2. La composición A se usa como una composición de referencia, la cual contiene los ingredientes activos que se describen en el documento de patente de los Estados Unidos con el número 6.034.046. Se usa agua de grifo, cuya dureza es de 350 ppm, como control. Un azulejo de cerámica negro (de 15 x 15 cm) se coloca sobre un vaso de precipitados que contiene agua hirviendo, para calentarlo. Durante el calentamiento, la superficie de cerámica esmaltada se orienta hacia arriba. Luego se rocía agua de grifo sobre la superficie del azulejo usando un dispositivo a gatillo, manteniendo todavía el azulejo sobre dicho vaso de precipitados caliente. El gatillo se acciona dos veces para cubrir todo el azulejo con agua de grifo. Entonces, las composiciones de muestra A a D se rocían inmediatamente después, sobre el mismo azulejo. Se cubre la superficie accionando dos veces el gatillo. El procedimiento de rociado, es decir, la aplicación de agua de grifo oprimiendo el gatillo dos veces y la aplicación de la composición, oprimiendo el gatillo dos veces más, se lleva a cabo cuatro veces con cada azulejo. Entre cada procedimiento de rociado, el azulejo se deja en reposo durante un minuto y se lo hace girar a 90 grados, para garantizar un tratamiento uniforme de la superficie del mismo. En los experimentos de control, se usan agua de grifo o agua desmineralizada, en lugar de las composiciones de muestra A a D, en las mismas condiciones de rociado (cuatro procedimientos de rociado). El agua de grifo se evapora rápidamente, dejando muchas marcas de agua sobre la superficie. Los azulejos se dejan enfriar a temperatura ambiente, en posición vertical, durante 30 minutos. Finalmente, cada azulejo se enjuaga con agua de grifo corriente durante cinco segundos,

## ES 2 268 152 T3

5 y nuevamente, se dejan secar en sentido vertical. Se lleva a cabo una valoración visual de la aptitud para evitar la formación de depósitos calcáreos con la composición de la prueba, evaluando el aspecto brillante de la superficie, aplicando una escala de 1 a 10. El puntaje de 1 se asigna a las marcas visibles de agua y corresponde a propiedades inexistentes de prevención, en tanto que un puntaje de 10 se asigna a la composición que no deja marcas de agua visibles. Los puntajes intermedios se usan para describir los casos intermedios.

10 Por los resultados presentados en el Ejemplo 2, puede observarse que la composición B logra un excelente rendimiento, en comparación con la composición de referencia A. La composición D muestra un rendimiento similar al de la composición de referencia A, en condiciones de pH neutro.

### Ejemplo 3

15 Las siguientes fórmulas se prepararon a temperatura ambiente, por simples procedimientos de mezcla de líquidos, usando los siguientes materiales:

- 20 CAPB: Cocoamidopropil-dimetilbetaína, comercializada por Albright y Wilson como Empigen BS/CA.
- 25 Gluta.: Sal sódica de N,N-diacetato de ácido glutámico.
- 30 Acusol 460NK: Copolímero de anhídrido maleico y olefina, comercializado por Rhom Haas.
- 35 Sokalan HP80: Copolímero de óxido de polietileno-ácido policarboxílico, de BASF.
- 40 PGNBE: Mono n-butiléter de propilenglicol.

	A	B	C
30 CAPB	1,0	1,0	1,0
Gluta.	-	-	1,0
Acusol 460NK	-	-	1,0
35 Sokalan HP80	1,0	2,0	-
Mezcla de PGNBE/Etanol (50/50)	3,0	3,0	3,0
40 Agua	Resto	Resto	Resto
pH	7,0	7,0	11,0
45 Prueba de eliminación de depósitos calcáreos	79%	87%	87%

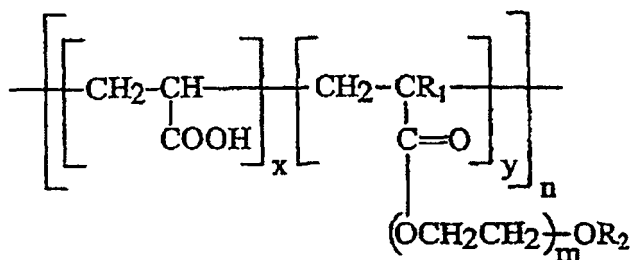
50 Se llevó a cabo una prueba de eliminación de los depósitos calcáreos, usando las muestras A a C en el Ejemplo 3. La composición C se usa como una composición de referencia, la cual contiene los ingredientes activos que se describen en el documento de patente de los Estados Unidos con el número 6.034.046. Se enjuagan unos azulejos de cerámica negros, limpios (de 15 x 15 cm), con agua desmineralizada y se los seca durante seis horas, en un horno a 60°C. Se mide el brillo en cada azulejo limpio, a temperatura ambiente, como un valor de referencia, usando un reflectómetro de brillo micro TRI, de BYK-Gardner GmbH, Alemania. Los azulejos se colocan en el horno a 150°C durante 30 minutos y luego se los rocía cinco veces con un dispositivo a gatillo que contiene agua dura, con una dureza controlada del agua de 300 ppm, sin retirar los azulejos del horno. Se espera por un lapso de 15 minutos antes de repetir la operación de rociado. Se efectúa un total de cinco ciclos [rociado-secado en el horno], lo cual conlleva a un total de 25 accionamientos del gatillo por azulejo, y aproximadamente 11 a 15 g de carbonato de calcio. La medición del brillo se hace en azulejos sucios. La evaluación de la eliminación de los depósitos calcáreos luego se realiza con una máquina de prueba de lavabilidad Gardner, de Braive Instruments, Bélgica, usando las composiciones de muestra A a C. Se usa una cantidad de 2,5 g de producto puro sobre esponjas mojadas para la evaluación del Gardner. La evaluación del brillo finalmente se realiza en azulejos después de la limpieza. Los resultados se expresan como porcentaje de eliminación de los depósitos calcáreos y se calculan por las diferencias de brillo antes y después de ensuciarlos, y antes y después de limpiarlos. Por los resultados presentados en el Ejemplo 3, puede observarse que la composición A proporciona un rendimiento significativo de la eliminación de los depósitos calcáreos. La composición B logra el mismo rendimiento que la composición de referencia C, en este sentido.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de limpieza para evitar la formación de depósitos calcáreos, que comprende lo siguiente, en peso:

(a) 0,01% a 10% de al menos un tensioactivo, con exclusión de los tensioactivos catiónicos;

(b) 0,01% a 5% de un copolímero de óxido de polietileno-policarboxilato, que tiene la estructura de:



donde R<sub>1</sub> es H o un grupo metilo; R<sub>2</sub> es H o un grupo alquilo, que tiene de 1 a 4 carbonos; la relación de x a y es de aproximadamente 8:1 a 10:1; m varía entre aproximadamente 80 y aproximadamente 100; la relación en peso de las cadenas laterales de policarboxilato a óxido de polietileno es de aproximadamente 20/80; y la masa molecular es de aproximadamente 90.000 a aproximadamente 110.000.

(c) siendo el resto, agua.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el copolímero de óxido de polietileno-ácido policarboxílico es un copolímero de ácido acrílico- monometacriato de monometiléter de polietilenglicol, comercializado por BASF, bajo la marca Sokalan HP80.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene de 0 a 10% en peso, de un tensioactivo zwitteriónico.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene de 0 a 10% en peso, de un tensioactivo aniónico, que contiene un grupo alquilo.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene de 0,1 a 10% en peso, de un cotensioactivo miscible en agua, que tiene una aptitud limitada, o sustancialmente ninguna aptitud, para disolver una mancha aceitosa o grasosa.