

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 798**

51 Int. Cl.:

**C11D 1/83**

(2006.01)

**C11D 3/43**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08788330 .2**

96 Fecha de presentación: **15.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2190960**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2010**

54 Título: **MEJORAS EN COMPOSICIONES DE TRATAMIENTO PARA SUPERFICIES DURAS.**

30 Prioridad:  
**07.09.2007 GB 0717397**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.03.2012**

73 Titular/es:  
**Reckitt Benckiser LLC  
Morris Corporate Center IV 399 Interpace  
Parkway  
Parsippany, NJ 07054, US**

72 Inventor/es:  
**MATHUR, Dilip**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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).

ES 2 375 798 T3

## DESCRIPCIÓN

Mejoras en composiciones de tratamiento para superficies duras

La presente invención se refiere a composiciones mejoradas para el tratamiento de superficies duras.

Todos los documentos EE.UU. 5158710, WO 2006/131696, WO 2004/074421, EE.UU. 5707957, WO 2007/042750, WO 2004/011587 y WO 2007/104921 divulgan composiciones limpiadoras para superficies duras.

Mientras la técnica se encuentra repleta de un gran número de composiciones limpiadoras útiles para la limpieza de superficies duras, no obstante todavía existe una necesidad real y continua en la técnica de composiciones limpiadoras más mejoradas útiles en la limpieza de superficies duras, en particular las que presenten cantidades reducidas de componentes orgánicos mientras que al mismo tiempo proporcionan un buen rendimiento limpiador.

En un primer aspecto de la invención, se proporcionan composiciones mejoradas para el tratamiento de superficies duras que comprenden los siguientes componentes:

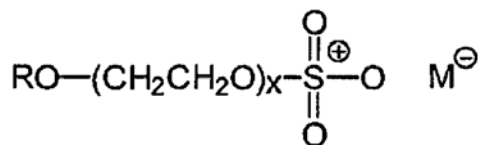
- un tensioactivo aniónico detergente;
- un tensioactivo no iónico detergente;
- un disolvente de éter de alquilenglicol;
- un disolvente de éter de glicol que contiene fenilo;
- un ácido orgánico, preferentemente un ácido orgánico que se escoge entre ácido cítrico, ácido láctico y sus mezclas; y
- agua;
- y de manera opcional uno o más componentes que pueden mejorar las características estéticas o funcionales de las composiciones de la invención.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para limpiar una superficie dura, comprendiendo el procedimiento la etapa de aplicar una cantidad eficaz limpiadora de la composición de la invención de acuerdo con el primer aspecto de la invención citado en la presente memoria sobre una superficie dura que necesita un tratamiento limpiador, en particular que necesita la limpieza de suciedad de grasa de una superficie dura.

De manera necesaria, las composiciones de la invención incluyen al menos un tensioactivo aniónico detergente, preferentemente uno o más tensioactivos aniónicos del tipo sulfato y/o sulfonato, y en especial preferentemente es al menos un tensioactivo aniónico de tipo sulfato con un tensioactivo aniónico de tipo sulfonato. Ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen sulfatos y sulfonatos de alcohol, fosfato de alcohol y fosfonatos, sulfatos de éster de alquilo, sulfonatos de éter de alquilo y difenilo, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, ésteres de sulfato de un alquilfenoxi polietilenetanol, sulfatos de monoglicéridos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfonatos de alfaolefinas, sulfonatos de beta-alcoxi alcano, sulfonatos de éter de alquilo, sulfonatos de alquilo etoxilados, sulfonatos de alquilarilo, sulfatos de alquilarilo, sulfonatos de monoglicérido de alquilo, carboxilatos de alquilo, carboxilatos de éter de alquilo, carboxilatos de alcoxi alquilo que presentan de 1 a 5 moles de óxido de etileno, alquilepolicoléteresulfatos (que contienen hasta 10 moles de óxido de etileno), sulfosuccinatos, fosfatos de octoxinol o nonoxinol, tauratos, tauridas grasas, poli(sulfatos de etileno) de amida de ácido de óxido de etileno de alquilfenol, sulfonatos de acil glicerol, sulfatos grasos de oleil glicerol, sulfatos de éter de óxido de etileno de alquilfenol, sulfonatos de parafina, fosfatos de alquilo, isetonatos, tauratos de N-acilo, succinatos de alquilo y sulfosuccinatos, sulfatos de alquilepolisacárido, sulfatos de alquilepoliglucósido, polietoxi carboxilatos de alquilo y sarcosinatos o sus mezclas. Otros ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen alquilo-difenilo-etersulfonatos y alquilo-carboxilatos.

Como se aprecia anteriormente, el tensioactivo aniónico presente en las composiciones de la invención es preferentemente uno o más tensioactivos aniónicos de tipo sulfato y/o sulfonato.

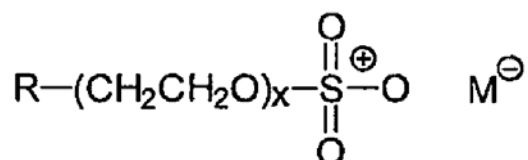
Tensioactivos aniónicos preferidos de tipo sulfato incluyen sulfatos de alquilo que puede venir representado por medio de la siguiente fórmula:



en la que R es una cadena lineal o cadena de alquilo ramificada que presenta de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, saturada o insaturada, y la parte lineal más larga de la cadena de alquilo es de 15 átomos de carbono o menos de media, M es un catión que hace que el compuesto sea soluble en agua especialmente un metal alcalino tal como sodio, o es amonio o un catión de amonio sustituido, y x es de 0 a aproximadamente 4. De estos, los más preferidos son los sulfatos de alquilo primarios C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> y secundarios no etoxilados.

Ejemplos de sulfatos de alquilo disponibles comercialmente incluyen uno o más de los disponibles con los nombres comerciales de RHODAPON® (ex. Rhone-Polenc Co.) así como también STEPANOL® (ex. Stepan Chemical Co). Sulfatos de alquilo ejemplares que se prefieren para su uso es un tensioactivo de lauril sulfato de sodio disponible actualmente a nivel comercial como RHODAPON® LCP (ex. Rhone-Poulenc Co.), así como también otra composición de tensioactivo de lauril sulfato de sodio que se encuentra presente a nivel comercial disponible como STEPANOL® WAC (ex. Stepan Chemical Co.).

Tensioactivos aniónicos preferidos de tipo sulfonato incluyen tensioactivos aniónicos de sulfonato de alquilo que pueden venir representados de acuerdo con la siguiente fórmula general:



en la que R es una cadena lineal o cadena de alquilo ramificada que presenta de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, saturada o insaturada, y la parte lineal más larga de la cadena de alquilo es de 15 átomos de carbono o menos de media, M es un catión que hace que el compuesto sea soluble en agua especialmente un metal alcalino tal como sodio, o es amonio o un catión de amonio sustituido, y x es de 0 a aproximadamente 4. Los más preferidos son los sulfatos de alquilo primarios C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> y secundarios.

Tensioactivos de sulfonato de alcano disponibles comercialmente ejemplares incluyen uno o más de los disponibles bajo el nombre comercial de HOSTAPUR® (ex. Clariant). Un sulfonato de alcano ejemplar y particular que es preferido para su uso es un alcano sulfonato de sodio secundario actualmente disponible a nivel comercial como HOSTAPUR®SAS de Hoechst Celanese.

El tensioactivo aniónico, en especial preferentemente cuando al menos un tensioactivo aniónico es de tipo sulfato y/o sulfonato, se puede incluir en cantidades de aproximadamente 0,01-10 % en peso, de manera más deseable de aproximadamente 0,01-5 % en peso, basado en el peso total de las composiciones de las que forman parte.

En determinadas realizaciones particularmente preferidas al menos un tensioactivo aniónico de tipo sulfato se encuentra presente de manera concurrente con al menos un tensioactivo aniónico de tipo sulfonato, como tensioactivos aniónicos detergentes de la invención, y en especial preferentemente hasta la exclusión de tensioactivos aniónicos de tipos diferentes de los de tipo sulfonato y de los de tipo sulfato. Tensioactivos particularmente preferidos y cantidades preferidas de dichos tensioactivos aniónicos se divulgan con referencia a uno o más de los siguientes Ejemplos.

De manera necesaria, las composiciones de la invención también incluyen al menos un tensioactivo no iónico detergente, que preferentemente se escoge entre: condensados de poli(óxido de alquileo) de alquil fenoles, productos de condensación de alcoholes alifáticos con óxidos de alquileo y alcoxilatos de alcohol lineal o ramificado primarios o secundarios.

Tensioactivos no iónicos útiles ejemplares basados en condensados de poli(óxido de alquileo) de alquilfenoles incluyen los productos de condensación de alquilfenoles que presentan un grupo alquilo que contiene de aproximadamente 6 a 12 átomos de carbono bien en una configuración de cadena lineal o bien en una configuración de cadena ramificada con un óxido de alquileo, en especial óxido de etileno, estando presente el óxido de etileno en una cantidad igual a 5 a 25 moles de óxido de etileno por cada mol de alquil fenol. El sustituyente de alquilo en dichos compuestos puede proceder, por ejemplo, de propileno polimerizado, diisobutileno y similares. Ejemplos de compuestos de este tipo incluyen nonilfenol condensado con aproximadamente 9,5 moles de óxido de etileno por cada mol de nonil fenol; dodecilfenol condensada con aproximadamente 12 moles de óxido de etileno por cada mol de fenol; dinonil fenol condensado con aproximadamente 15 moles de óxido de etileno por cada mol de fenol y diisooctil fenol condensado con aproximadamente 15 moles de óxido de etileno por cada mol de fenol.

Tensioactivos no iónicos útiles ejemplares basados en productos de condensación de alcoholes alifáticos con óxidos de alquileo incluyen los productos de condensación de alcoholes alifáticos con de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 moles de óxido de alquileo, especialmente un óxido de etileno. La cadena alquílica del alcohol alifático puede ser bien lineal o bien ramificada, principal o secundaria, y generalmente contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono. Ejemplos de dichos alcoholes etoxilados incluyen el producto de condensación de alcohol miristílico condensado con aproximadamente 10 moles de óxido de etileno por cada mol de alcohol y el producto de condensación de aproximadamente 9 moles de óxido de etileno con alcohol de coco (una mezcla de alcoholes grasos con cadenas alquílicas que varían en longitud desde aproximadamente 10 a 14 átomos de carbono). Otros ejemplos son los alcoholes de cadena lineal C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub> que son etoxilados con de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 moles de óxido de etileno. Su derivación resulta bien conocida en la

técnica. Ejemplos incluyen Alfonic® 810-4,5, que se describe en la bibliografía de producto de Sasol como C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> que tiene un peso molecular medio de 356, un contenido de óxido de etileno de aproximadamente 4,85 moles (aproximadamente 60 % en peso), y un HLB de aproximadamente 12; Alfonic® 810-2, que se describe en la bibliografía de producto como C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> que tiene un peso molecular medio de 242, un contenido de óxido de etileno de aproximadamente 2,1 moles (aproximadamente 40 % en peso) y un HLB de aproximadamente 12; y Alfonic® 610-3,5, que se describe en la bibliografía de producto como que presenta un peso molecular medio de 276, un contenido de óxido de etileno de aproximadamente 3,1 moles (aproximadamente 50 % en peso) y un HLB de 10. Otros ejemplos de etoxilatos de alcohol son etoxilatos de oxo-alcohol C<sub>10</sub> disponibles en BASF con el nombre comercial de Lutensol® ON. Se encuentran disponibles con calidades que contienen de aproximadamente 3 a aproximadamente 11 moles de óxido de etileno (disponible con los nombres de Lutensol® ON 30; Lutensol® ON 50; Lutensol® ON 60; Lutensol® ON 65; Lutensol® ON 66; Lutensol® ON 70; Lutensol® ON 80 y Lutensol® ON 110. Otros ejemplos de alcoholes etoxilados incluyen las series Neodol® 91 de tensioactivos no iónicos disponibles en Shell Chemical Company que se describen como alcoholes etoxilados C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>. Los tensioactivos no iónicos de las series de Neodol® de interés incluyen Neodol® 91-2,5, Neodol® 91-6 y Neodol® 91-8. Se ha descrito que Neodol® 91-2,5 presenta de aproximadamente 2,5 grupos etoxi por molécula; se ha descrito que Neodol® 91-6 presenta aproximadamente 6 grupos etoxi por molécula; y se ha descrito que Neodol® 91-8 presenta aproximadamente 8 grupos etoxi por molécula. Otros ejemplos de alcoholes etoxilados incluyen los tensioactivos no iónicos de las series Rhodasurf® DA disponibles en Rhodia que se describen como etoxilatos de alcohol isodecílico ramificados. Se ha descrito que Rhodasurf® DA-530 presenta 4 moles de etoxilación y un HLB de 10,5; se ha descrito que Rhodasurf® DA-630 presenta 6 moles de etoxilación con un HLB de 12,5; y Rhodasurf® DA-639 es una solución de 90 % de DA-630. Otros ejemplos de alcoholes etoxilados incluyen los de Tomah Products (Milton, WI) con el nombre comercial de Tomadol® con la fórmula RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H en la que R es el alcohol lineal primario y n es el número total de moles de óxido de etileno. Las series de alcohol etoxilado Tomah incluyen 91-2,5; 91-6; 91-8 – en las que R es C<sub>9</sub>/C<sub>10</sub>/C<sub>11</sub> y n es 2,5, 6 ó 8; 1-3; 1-5; 1-7; 1-73B; 1-9; en las que R es C<sub>11</sub> lineal y n es 3, 5, 7 ó 9; 23-1; 23-3; 23-5; 23-6,5 – en las que R es C<sub>12</sub>/C<sub>13</sub> lineal y n es 1, 3, 5 ó 6,5; 25-3; 25-7; 25-9; 25-12 – en la que R es lineal C<sub>12</sub>/C<sub>13</sub>/C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub> y n es 3, 7, 9 ó 12; y 45-7; 45-13 – en la que R es lineal C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub> y n es 7 ó 13.

Otra clase de tensioactivos no iónicos útiles incluyen alcoxilatos de alcohol lineales o ramificados primarios o secundarios, incluyen los basados en alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> que además incluyen una media de 2 a 80 moles de etoxilación por cada mol de alcohol. Estos ejemplos incluyen Genaopol® UD (ex. Clariant, Muttentz, Suiza) descrito con los nombres comerciales de Genapol® UD 030, poli(éter de glicol) de oxo-alcohol-C<sub>11</sub> con 3 EO; Genapol® UD 050 poli(éter de glicol) de oxo-alcohol-C<sub>11</sub> con 5 EO; Genapol® UD 070, poli(éter de glicol) de oxo-alcohol-C<sub>11</sub> con 7 EO; Genapol® UD 080, poli(éter de glicol) de oxo-alcohol-C<sub>11</sub> con 8 E; Genapol® UD 088, poli(éter de glicol) de oxo-alcohol-C<sub>11</sub> con 8 EO y Genapol® UD 110, poli(éter de glicol) de oxo-alcohol-C<sub>11</sub> con 11 EO. Todavía más útiles resultan los tensioactivos que presentan la fórmula RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H en la que R es una mezcla de cadenas de hidrocarburos de número constante de carbono que varían de C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> a C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> y n representa el número de unidades repetidas y es un número de aproximadamente 1 a aproximadamente 12. Los tensioactivos de esta fórmula se comercializan actualmente con el nombre comercial de Genapol® (ex. Clariant), incluyendo los de las series “26-L” de fórmula general RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H en la que R es una mezcla de cadenas de hidrocarburos de número de carbono constante, lineales que varían de C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> a C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> y n representa el número de unidades repetidas y es un número de 1 a aproximadamente 12, tal como 26-L-1, 26-L-1,6, 26-L-2, 26-L-3, 26-L-5, 26-L-45, 26-L-50, 26-L-60, 26-L-60N, 26-L-75, 26-L-80, 26-L-98N y las series 24-L, procedentes de fuentes sintéticas y que típicamente contienen aproximadamente 55 % de alcoholes C<sub>12</sub> y 45 % de alcoholes C<sub>14</sub>, tales como 24-L-3, 24-L-45, 24-L-50, 24-L-60, 24-L-60N, 24-L-75, 24-L-92 y 24-L-98N, todos ellos comercializados con el nombre comercial de Genapol®.

La cantidad total de componente de tensioactivo no iónico detergente puede estar presente en cantidades de aproximadamente 0,01-10 % en peso, de manera más deseable de aproximadamente 0,001-5 % en peso, basado en el peso total de las composiciones de las que forman parte.

De acuerdo con determinadas realizaciones preferidas, el componente de tensioactivo no iónico comprende al menos los dos tensioactivos no iónicos individuales citados anteriormente, el contrario que el tensioactivo no iónico sencillo.

De acuerdo con otra realización preferida, el componente de tensioactivo no iónico detergente consisten básicamente en un par de tensioactivos no iónicos individuales que se encuentran presentes en proporciones en peso respectivas de 0,5-1: 0,5-1, más preferentemente en una proporción en peso respectiva de 0,75-1: 0,75-1. De la manera más deseable, el componente de tensioactivo no iónico detergente consiste básicamente en un par de tensioactivos no iónicos detergentes que se encuentran presentes en cantidades aproximadamente iguales.

De acuerdo con otra realización más preferida de la invención el tensioactivo no iónico detergente comprende dos o más tensioactivos no iónicos que están basados en alcoxilato de alquilo en el que el grupo alquilo presente en la molécula de cada uno de los dos o más tensioactivos no iónicos es el mismo, pero los dos o más tensioactivos no iónicos difieren el uno del otro únicamente en el grado de etoxilación, preferentemente únicamente en el grado de etoxilación. De manera deseable, las diferencias en el grado de etoxilación no son más que 60 %, más preferentemente no más que 50 % e incluso más preferentemente no más que 35 %, con referencia al tensioactivo no iónico que presenta el grado más elevado o cantidad de etoxilación. A modo de ejemplo no limitante, esto se puede satisfacer proporcionando dos o más tensioactivos no iónicos detergentes que están basados en el mismo tipo

de grupo alquilo, pero que presentan diferentes grados medios o cantidades de alcoxilación, es decir, etoxilación, por ejemplo, un par de alcoholes etoxilados en los que un primer tensioactivo no iónico detergente presentaría un grado medio de (o de manera alternativa un número medio de moles) etoxilación de 6, y un primer tensioactivo no iónico detergente que presentaría un grado medio de (o de manera alternativa un número medio de moles) etoxilación de 8, de manera que la diferencia en el grado de etoxilación usando el último compuesto que presenta un grado de etoxilación de "8", sería de 25 %, ya que el primer compuesto no iónico presenta un grado de etoxilación de "6".

En determinadas realizaciones particularmente preferidas, el componente de tensioactivo no iónico detergente es un par de alcoxilatos de alquilo en los que el grupo alquilo presente en la molécula de cada uno de los dos o más tensioactivos no iónicos es el mismo, y preferentemente comprende un grupo alquilo de entre aproximadamente C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, pero los dos tensioactivos no iónicos difieren uno de otro únicamente en el grado de alcoxilación en el que el grado de diferencia no es mayor que 35 % y más preferentemente es no más que 25 %.

La identidad de, y las cantidades preferidas de tensioactivos no iónicos detergentes particularmente preferidos se describe con referencia a uno o más de los siguientes Ejemplos.

Las composiciones de la invención comprenden necesariamente un componente de disolvente de éter de alquilen glicol que incluye compuestos que presentan la estructura general R<sub>a</sub>-O-R<sub>b</sub>-OH, en la que R<sub>a</sub> es un alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, o un arilo de al menos 6 átomos de carbono, y R<sub>b</sub> es un alquilen de 1 a 8 átomos de carbono o es un éter o poliéter que contiene de 2 a 20 átomos de carbono.

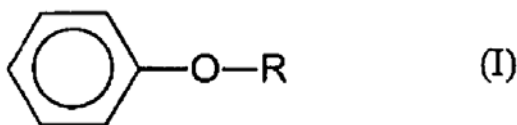
Otros éteres de glicol ejemplares incluyen monobutil éter de etilenglicol (butil celosolve), monobutil éter de dietilenglicol (butil carbitol), monobutil éter de trietilenglicol, monobutil éter de mono, di, tri propilenglicol, monobutil éter de tetraetilenglicol, monometil éter de mono, di tripropilenglicol, monometil éter de propilenglicol, monohexil éter de etilenglicol, monohexil éter de dietilenglicol, butil éter de propilenglicol terciario, monoetil éter de etilenglicol, monometil éter de etilenglicol, monopropil éter de etilenglicol, monopentil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monopropil éter de dietilenglicol, monopentil éter de dietilenglicol, monometil éter de trietilenglicol, monoetil éter de trietilenglicol, monopropil éter de trietilenglicol, monopentil éter de trietilenglicol, monohexil éter de trietilenglicol, monometil éter de mono-, di- y tri-propilenglicol, monopropil éter de mono-, di- y tri-propilenglicol, monopentil éter de mono-, di- y tri-propilenglicol, monohexil éter de mono-, di- y tri-propilenglicol, monometil éter de mono-, di- y tri-butilenglicol, monoetil éter de mono-, di- y tri-butilenglicol, monopropil éter de mono-, di- y tri-butilenglicol, monobutil éter de di- y tri-butilenglicol, monopentil éter de mono-, di- y tri-butilenglicol y monohexil éter de mono-, di- y tri-butilenglicol, así como también monoacetato de etilenglicol y propionato de dipropilenglicol y sus mezclas. Dichos materiales se encuentran disponibles comercialmente a partir de una variedad de fuentes, incluyendo las series de DOWANOL de disolventes y las series ARCOSOLV de disolventes.

Mientras que en determinadas realizaciones de la invención se puede incluir alcoholes monohídricos, tales como alcoholes primarios, secundarios y terciarios, monohídricos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, en otras realizaciones más preferidas los alcoholes monohídricos quedan expresamente excluidos de las composiciones de la invención.

De manera deseable, el componente de disolvente de éter de alquilen glicol se encuentra presente en las composiciones limpiadoras para superficies duras de la invención en cantidades de aproximadamente 0,01-5 % en peso, de manera más deseable de aproximadamente 0,01 % - 2 % en peso, y del modo más preferido de 0,01-1,5 % en peso, basadas en el peso total de las composiciones de las que forman parte.

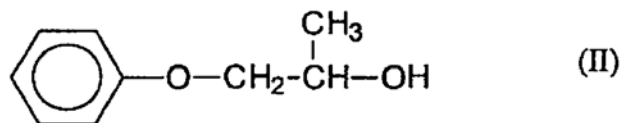
De manera necesaria, las composiciones de la invención también comprenden un disolvente de éter de glicol que contiene fenilo. Estos disolventes se pueden distinguir de los disolventes de éter de alquilen glicol utilizados comúnmente en que contienen un grupo fenilo en su estructura, y también se pueden denominar fenil éteres de alquilen glicol. Típicamente, dichos disolventes de éter de glicol que contienen fenilo son denominados que se evaporan muy lentamente, son también altamente hidrófobos y exhiben una pobre miscibilidad en agua. Dichas propiedades desaconsejan su uso en las composiciones limpiadoras altamente acuosas, tales como las composiciones limpiadoras para superficies duras de la técnica anterior. De manera sorprendente, los inventores han encontrado no obstante que de acuerdo con las composiciones de la presente invención, dichos disolventes de éter de glicol que contienen fenilo se pueden dispersar de forma sencilla y además que dichos disolventes de éter de glicol que contienen fenilo se pueden incluso disolver o dispersar en dichas composiciones altamente acuosas proporcionando un elevado beneficio limpiador en superficies duras, en particular en superficies duras cargadas de suciedad de grasa. Una suciedad de grasa ejemplar es la que se describe en los siguientes ejemplos. De manera sorprendente, los inventores han encontrado que dichas composiciones también son estables en el tiempo bajo condiciones adversas de almacenamiento, por ejemplo, a temperaturas reducidas, incluyendo por debajo de congelación, así como también a temperaturas elevadas. Son propiedades particularmente ventajosas no solo desde el punto de vista de rendimiento limpiador técnico, sino también desde el punto de vista comercial, así como se sugiere una estabilidad de almacenamiento a largo plazo sin que tenga lugar la separación de los disolventes de éter de glicol que contiene fenilo hidrófobos de las composiciones altamente acuosas de las que forman parte.

Disolventes de éter de glicol que contienen fenilo útiles ejemplares incluyen los que vienen representados por medio de la siguiente representación de estructura general (I):



en la que R es un grupo alquilo  $C_1-C_6$  que contiene al menos un resto OH, y preferentemente R se escoge entre:  $CH_2OH$ ,  $CH_2CH_2OH$ ,  $CH(OH)CH_3$ ,  $CH(OH)CH_2OH$ ,  $CH_2CH_2CH_2OH$ ,  $CH_2CH(OH)CH_3$ ,  $CH(OH)CH_2CH_3$ ,  $CH(OH)CH_2CH_2OH$ ,  $CH(OH)CH(OH)CH_3$  y  $CH(OH)CH(OH)CH_2OH$  y el anillo fenilo puede estar sustituido de manera opcional con uno o más restos tales como grupos alquilo  $C_1-C_3$  pero preferentemente no está sustituido.

Un disolvente de éter de glicol que contiene fenilo particularmente útil se suministra comercialmente como DOWANOL PPH, se describe como un fenil éter de propilenglicol que, según el suministrador, viene descrito por la siguiente representación de fórmula (II):



y además se indica que el isómero principal es el indicado, lo que sugiere que también están presentes otros isómeros.

El componente de disolvente de éter de glicol que contiene fenilo puede ser un disolvente sencillo de éter de glicol que contiene fenilo, o puede ser una pluralidad de disolventes de éter de glicol que contienen fenilo y, de manera deseable, se encuentra presente en las composiciones limpiadoras para superficies duras de la invención en cantidades de aproximadamente 0,01-5 % en peso, de manera más deseable de aproximadamente 0,01 % -2 % en peso, y del modo más preferido de aproximadamente 0,01-1 % en peso, basado en el peso total de las composiciones de las que forman parte.

Mientras que en determinadas realizaciones de la invención se pueden incluir alcoholes monohídricos, tales como alcoholes primarios, secundarios o terciarios, monohídricos  $C_1-C_8$ , en otras realizaciones preferidas los alcoholes monohídricos se encuentran expresamente excluidos de las composiciones. No obstante, cuando uno o más alcoholes monohídricos se encuentran presentes pueden estar incluidos en cantidades de hasta 5 % en peso, preferentemente en cantidades de 0,01-5 % en peso, y del modo más preferido de 0,01-3,5 % en peso, basadas en el peso total de las composiciones de las que forman parte.

De manera sorprendente, los inventores han encontrado que se puede conseguir una limpieza altamente eficaz para superficies duras con niveles reducidos de disolventes orgánicos en las que los disolventes orgánicos presentes en las composiciones de la invención son un par de disolventes orgánicos, siendo el primer disolvente un componente de disolvente de éter de alquilenglicol y siendo el segundo un componente de disolvente de éter de glicol que contiene fenilo y en la que las respectivas proporciones en peso del primero con respecto al segundo se mantienen en 1:0,1-0,75, preferentemente en 1:0,1-0,6, incluso más preferentemente 1:0,15-0,55 e incluso más preferentemente en las respectivas proporciones en peso de componente de disolvente de éter de alquilenglicol: componente de disolvente de éter de glicol que contiene fenilo dentro del intervalo de 1:0,15-0,5, y especialmente 1:0,2-0,4. De manera sorprendente, se ha observado una buena eficacia limpiadora con niveles reducidos de disolventes orgánicos, incluso en ausencia de disolventes orgánicos basados en alcoholes monohídricos.

De manera necesaria, las composiciones de la invención también incluyen un componente de ácido orgánico. Ácidos orgánicos útiles ejemplares incluyen cualquier ácido orgánico conocido que pueda ser considerado eficaz en las composiciones de la invención. De manera general, ácidos orgánicos útiles son los que incluyen al menos un átomo de carbono, y incluyen al menos un grupo carboxilo ( $-COOH$ ) en su estructura. Se prefieren los ácidos orgánicos solubles en agua que contienen de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y al menos un grupo carboxilo como el indicado y ácidos orgánicos útiles ejemplares incluyen: ácidos alifáticos lineales tales como ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butírico y ácido valérico; ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido fumárico y ácido maleico; amino ácidos tales como ácido glutámico y ácido aspártico; e hidroxi ácidos tales como ácido glucólico, ácido láctico, ácido hidroxiaacrílico, ácido alfa-hidroxi butírico, ácido glicérico, ácido tartrónico, ácido málico, ácido tartárico y ácido cítrico, así como también sales ácidas de estos ácidos orgánicos.

Ejemplos preferidos del ácido orgánico a usar en la presente invención incluyen ácidos alifáticos lineales tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico y ácido valérico; ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido fumárico y ácido maleico; aminoácidos tales como ácido glutámico y ácido aspártico; e hidroxi ácidos tales como ácido glucólico, ácido láctico, ácido hidroxiaacrílico, ácido alfa-hidroxi butírico, ácido glicérico, ácido tartrónico, ácido málico, ácido tartárico y ácido cítrico, así como sales ácidas de estos ácidos orgánicos. Ácidos orgánicos útiles preferidos incluyen ácido cítrico, ácido cresílico, ácido dodecilbencen sulfónico, ácido fosfórico, ácido salicílico, ácido sórbico, ácido

sulfámico, ácido acético, ácido benzoico, ácido bórico, ácido cáprico, ácido caproico, ácido cianúrico, ácido dihidroacético, ácido dimetilsulfámico, poli(ácido acrílico), ácido 2-etil-hexanoico, ácido fumárico, ácido l-glutámico, ácido isopropil sulfámico, ácido nafténico, ácido oxálico, ácido fosforoso, ácido valérico, ácido bencen sulfónico, ácido xilen sulfónico, ácidos sulfónicos, ácido maleico, ácido acético, ácido adípico, ácido fórmico, ácido láctico, ácido butírico, ácido glucónico, ácido málico, ácido tartárico, así como también ácido glucólico.

Se pueden usar estos ácidos solos o en forma de mezcla de dos o más ácidos individuales. Mientras que pueden estar presentes en cualquier cantidad eficaz con el fin de obtener un pH ácido deseado, de manera ventajosa se encuentran presentes en una cantidad de aproximadamente 0,001-15 % en peso, más preferentemente de 0,1-10 % en peso, incluso más preferentemente de 0,5-5 % en peso, basado en el peso total de las composiciones de las que forman parte.

En determinadas realizaciones preferidas de la invención los únicos ácidos presentes son uno o más de: ácido cítrico y/o ácido láctico hasta la exclusión de otros ácidos.

En determinadas realizaciones especialmente preferidas de la invención únicamente está presente un ácido sencillo, escogido entre ácido cítrico y ácido láctico, uno de los cuales se encuentra presente hasta la exclusión de otros ácidos. Del modo más preferido, el único ácido presente es ácido cítrico.

El agua es el componente principal de las composiciones de la invención ya que las composiciones son de naturaleza en gran medida acuosa, y comprenden al menos 75 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 80 % en peso de agua, más preferentemente al menos aproximadamente 85 % de agua, todavía preferentemente al menos aproximadamente 88 % en peso de agua, y en determinadas realizaciones preferidas comprenden al menos aproximadamente 90 % en peso de agua. La cantidad de agua se añade con el fin de proporcionar hasta 100 % en peso de las composiciones de la invención. El agua puede ser agua del grifo, pero preferentemente es agua destilada, y del modo más preferido es agua desionizada o agua blanda. Si el agua es agua del grifo, preferentemente se encuentre libre de cualesquiera impurezas no deseadas tales como sustancias orgánicas o inorgánicas, especialmente sales minerales que se encuentran presentes en el agua dura que pueden interferir de manera no deseada con la operación de los componentes presentes en las composiciones acuosas de acuerdo con la invención.

Las composiciones son ácidas y exhiben un pH menor que 7. De manera deseable, las composiciones exhiben un pH dentro del intervalo de aproximadamente 1 a 5, preferentemente de 2-4, y del modo más preferido exhiben un pH dentro del intervalo de aproximadamente 2,5-3,5.

De manera opcional, las composiciones de la presente invención también pueden comprender uno o más componentes que van destinados a mejorar las características estéticas y funcionales de las composiciones de la invención. Dichos aditivos convencionales conocidos en la técnica, aunque no se enumeren expresamente en la presente memoria, pueden estar incluidos en las composiciones de acuerdo con la invención. A modo de ejemplo no limitante sin limitación éstos pueden incluir: ácidos inorgánicos, agentes quelantes, agentes de coloreado, estabilizadores de luz, aromas, agentes espesantes, abrasivos, hidrotropos, agentes de ajuste de pH o reguladores de pH, componentes de formación de película, otros tensioactivos detergentes así como también otros aditivos convencionales conocidos por ser relevantes en la técnica. Muchos de estos materiales resultan conocidos en la técnica, de por sí, y se describen en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North America Edition, 1998; Kirk-Othmer, Encyclopedic of Chemical Technology, 4th edición, vol. 23, pp. 478-541 (1997). Dichos componentes opcionales, es decir, no esenciales se deben escoger de manera que presenten un escaso o nulo efecto negativo sobre las características deseables de la presente invención.

Las composiciones de la invención pueden incluir uno o más constituyentes útiles como agentes de ajuste de pH o reguladores de pH. De manera opcional pero deseable, las composiciones de acuerdo con la invención incluyen una cantidad de agente de ajuste de pH o de composición de regulación de pH. Dichas composiciones incluyen muchos que son conocidos en la técnica y que se usan de manera convencional. A modo de ejemplo no limitante, los agentes de ajuste de pH incluyen compuestos que contienen fósforo, sales monovalentes y polivalentes tales como silicatos, carbonatos, y boratos, determinados ácidos y bases, tau-tratos y determinados acetatos. Además los agentes de ajuste de pH ejemplares incluyen ácidos minerales, composiciones básicas y ácidos orgánicos que típicamente se requieren únicamente en cantidades pequeñas. A modo de otro ejemplo no limitante, las composiciones reguladoras de pH incluyen fosfatos de metal alcalino, polifosfatos, pirofosfatos, trifosfatos, tetrafosfatos, silicatos, metasilicatos, polisilicatos, carbonatos, hidróxidos y mezclas de los mismos. Determinadas sales, tales como fosfatos de tierras alcalinas, carbonatos, hidróxidos también pueden funcionar como reguladores. También puede resultar apropiado usar como reguladores materiales tales como aluminosilicatos (zeolita), boratos, aluminatos y determinados materiales orgánicos tales como gluconatos, succinatos, maleatos y sus sales de metales alcalinos. De manera deseable, la composición de acuerdo con la invención incluyen una cantidad eficaz de un ácido orgánico y/o una de sus formas de sal inorgánica que se puede usar para ajustar y mantener el pH de las composiciones de la invención en el intervalo de pH deseado. Particularmente útiles con los hidróxidos alcalinos y de metal alcalino, especialmente hidróxido de sodio que son materiales ampliamente disponibles y que resultan eficaces.

Las composiciones también pueden incluir un componente de ácido inorgánico, incluyendo por ejemplo: ácido sulfúrico, ácido fosfórico, dihidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de sodio, sulfito de sodio, sulfito de potasio, pirosulfito de sodio (metabisulfito de sodio), pirosulfito de potasio (metabisulfito de potasio), hexametafosfato de sodio ácido, hexametafosfato de potasio ácido, pirofosfato de sodio ácido, pirofosfato de potasio ácido, ácido clorhídrico y ácido sulfámico. También se pueden incluir otros ácidos minerales u orgánicos solubles en agua o dispersables en agua no aclarados de manera específica, no obstante, de acuerdo con determinadas realizaciones particularmente preferidas se encuentran excluidos de forma expresa de las composiciones de la invención.

Además del componente de tensioactivo aniónico detergente esencial y del componente de tensioactivo no iónico detergente, las composiciones de la invención pueden incluir uno o más tensioactivos que se escogen entre uno o más de tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos, anfóteros o zwitteriónicos. Dichos otros tensioactivos incluyen materiales y compuestos que, de por sí, resultan conocidos en la técnica.

De manera ventajosa, son componentes incluidos uno o más agentes de coloreado que encuentran uso a la hora de modificar el aspecto de las composiciones y mejorar su aspecto desde el punto de vista del consumidor u otro usuario final. Se pueden incorporar agentes de coloreado conocidos, tales como colorantes, en las composiciones en cantidades eficaces.

De manera opcional, pero en determinados casos de manera deseable, las composiciones de la invención incluyen un componente de aroma. Las materias primas de aroma se dividen en tres grupos principales: (1) los aceites esenciales y productos aislados a partir de estos aceites; (2) productos de origen animal; y (3) sustancias químicas sintéticas.

Los aceites esenciales consisten en mezclas complejas de sustancias químicas sólidas y líquidas volátiles que se encuentran en varias partes de plantas. Se puede hacer mención a aceites que se encuentran en flores, por ejemplo, jazmín, rosa, mimosa y azahar; flores y hojas, por ejemplo, lavanda y romero; hojas y tallos, por ejemplo, geranio, pachulí y naranjo agrio; cortezas, por ejemplo, canela; maderas, por ejemplo madera de sándalo y palo rosa; raíces, por ejemplo, angélica; rizomas, por ejemplo, jengibre; frutas, por ejemplo, naranja, limón y bergamota; semillas, por ejemplo, anís y nuez moscada; y exudados resinosos por ejemplo mirra. Estos aceites esenciales consisten en una mezcla compleja de sustancias químicas, siendo la principal proporción de los mismos terpenos, incluyendo hidrocarburos de fórmula  $(C_5H_8)_n$  y sus derivados oxigenados. Los hidrocarburos tales como los que dan lugar a un número elevado de derivados oxigenados, por ejemplo, alcoholes y sus ésteres, aldehídos y cetonas. Algunos de los más importantes de estos son geraniol, citronelol y terpineol, citral y citronelal y alcanfor. Otros componentes incluyen aldehídos alifáticos y también compuestos aromáticos que incluyen fenoles tales como eugenol. En algunos casos, se pueden aislar cantidades específicas a partir de los aceites esenciales, normalmente por medio de destilación en estado comercialmente puro, por ejemplo, geraniol y citronelal a partir de aceite de citronela; citral a partir de aceite de hierba limón; eugenol a partir de aceite de clavo; linalol a partir de aceite de palo rosa; y safrol a partir de aceite de sazafrán. Los aislados naturales también se pueden modificar químicamente como en el caso de citronelal para dar hidroxi citronelal, citral para dar ionona, eugenol para dar vanillina, linalol para dar acetato de linalilo y safrol para dar heliotropina.

Productos animales que se usan en los perfumes incluyen almizcle, ámbar gris, zibeta y castóreo, y generalmente se proporcionan en forma de tinturas alcohólicas.

Las sustancias químicas sintéticas incluyen no solo las preparadas de forma sintética, también los aislados de origen natural mencionados anteriormente, sino también los derivados y los compuestos de naturaleza desconocida, por ejemplo, salicilato de isoamilo, aldehído amilcinámico, aldehído de ciclamen, heliotropina, ionona, alcohol feniletílico, terpineol, undecalactona y gamma nonil lactona.

Se pueden proporcionar las composiciones de aroma tal y como se reciben del suministrador en forma de composición acuosa o solvatada orgánicamente, y pueden incluir un agente activo de superficie como hidrotropo o emulsionante, típicamente un tensioactivo, en cantidad pequeña. Normalmente, dichas composiciones de aroma son mezclas patentadas de muchos compuestos diferentes específicos de aroma. No obstante, el experto en la técnica, por medio de la experimentación rutinaria, puede determinar de forma sencilla si dicha composición patentada de aroma es compatible con las composiciones de la presente invención.

Las composiciones de la presente invención pueden incluir uno o más componentes que proporcionan un beneficio de espesado a las composiciones. Por supuesto, la elección de dicho componente espesante debe tomar en consideración la naturaleza altamente alcalina de las composiciones.

Una clase ejemplar de espesantes útiles incluye espesantes poliméricos orgánicos que incluyen poli(polímeros de carboxilato) que presentan un peso molecular de aproximadamente 500.000 a aproximadamente 4.000.000, preferentemente de aproximadamente 1.000.000 a aproximadamente 4.000.000, preferentemente con una reticulación de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 4 %. Poli(polímeros de carboxilato) preferidos incluyen poli(polímeros de acrilato) que incluyen los comercializados con el nombre comercial de Carbopol®, Acrisol® ICS-1 y Sokalan®. Los polímeros preferidos son poliácridatos. Se pueden usar otros monómeros además de ácido acrílico para formar estos polímeros incluyendo monómeros tales como etileno y propileno que actúan como diluyentes, y

anhídrido maleico que actúa como fuente de grupos carboxílicos adicionales. Otro ejemplo de espesantes con base polimérica son los basados en poliacrilamidas. Un ejemplo es Solagum de Seppic.

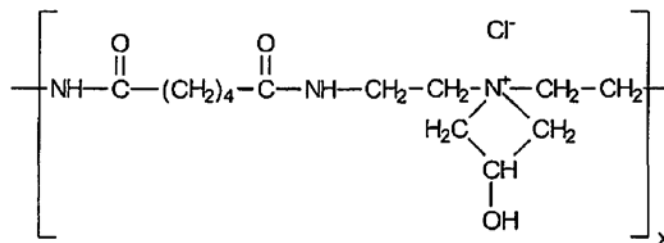
Otra clase de espesantes incluye arcillas formadoras de coloide tales como, por ejemplo, las de tipo esmectita y/o atapulgita. Las arcillas inorgánicas formadoras de coloide tienen de a proporcionar una estabilidad elevada en presencia de cloro y no adelgazan cuando son sometidas a cizalladura.

Los materiales de arcilla se pueden describir como arcillas expansibles en forma de capas, es decir, aluminosilicatos y silicatos de magnesio. El término "expansible" según se usa para describir las presentes arcillas se refiere a la capacidad de la estructura de arcilla en forma de capas para hincharse o expandirse al entrar en contacto con el agua. Según se usan en el presente documento, las arcillas expansibles son los materiales clasificados geológicamente como esmectitas (o montmorillonita) y atapulgitas (o poligorsquitas). Las esmectitas son arcillas de tres capas. Hay dos clases distintas de arcillas de tipo esmectita. En la primera, el óxido de aluminio se encuentra presente en la estructura reticular del cristal de silicato; en la segunda clase de esmectitas, el óxido de magnesio se encuentra presente en la estructura reticular del cristal de silicato. Las fórmulas generales de estas esmectitas son  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_2$ , para las arcillas de tipo óxido de magnesio y aluminio, respectivamente. Se reconoce que el intervalo de agua de hidratación en las fórmulas anteriores puede variar con el procesamiento a que se haya sometido la arcilla.

Arcillas disponibles comercialmente incluyen, por ejemplo, montmorillonita (bentonita), volconscoita, nontronita, beidelita, hectorita, saponita, sauconita y vermiculita. Las arcillas del presente documento se encuentran disponibles con varios nombres comerciales tales como Gelwhite H NF y Gelwhite GP de Southern Clay Products (ambas montmorillonitas); Van Gel O de R.T. Vanderbilt, esmectitas, laponitas y silicatos en forma de capas de Southern Clay Products. Un segundo tipo de material de arcilla expansible útil en la presente invención es el clasificado geológicamente como atapulgita (poligorsquita). Las atapulgitas son arcillas ricas en magnesio que presentan principios de superposición de elementos celulares unitarios tetraédricos y octaédricos diferentes de los de las esmectitas. Igual que las esmectitas, las arcillas de atapulgita se encuentran disponibles comercialmente. Por ejemplo, dichas arcillas son comercializadas con el nombre comercial de Attagel, es decir, Attagel 40, Attagel 50 y Attagel 150 de BASF AG.

Otro componente esencial de la presente invención es al menos un abrasivo. Ejemplos de materiales abrasivos incluyen óxidos, carbonatos, cuarzos, tiza silícea, tierras diatomeas, dióxido de silicio coloidal, metasilicatos alcalinos, materiales abrasivos orgánicos escogidos entre poliolefinas, polietilenos, polipropilenos, poliésteres, poliestirenos, resinas de acetonitrilo-butadieno-estireno, melaminas, policarbonatos, resinas fenólicas, epoxis y poliuretanos, materiales naturales escogidos entre cáscara de arroz, zuro de maíz y similares, sienita de nefelina o talco y sus mezclas. El tamaño de partícula del agente abrasivo puede variar de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 1000 micrómetros, preferentemente entre aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 200 micrómetros y más preferentemente entre aproximadamente 10 micrómetros y aproximadamente 100 micrómetros. Es preferible usar los agentes abrasivos que no rayen el vidrio o las superficies cerámicas. Dichos agentes abrasivos incluyen carbonato de calcio, tiza silícea, tierras diatomeas, dióxido de silicio coloidal, metasilicato de sodio, talco y materiales abrasivos orgánicos. Se prefiere carbonato de calcio.

Un componente opcional particularmente preferido es un polímero formador de película basado en copolímeros cuaternarios de vinilpirrolidona y metacrilato de dimetilaminoetilo, de los cuales se prefieren los polímeros incluidos en la patente de EE.UU. N°. 4.080.310, de Ng, cuyos contenidos se incorporan por referencia en el presente documento. Dichos polímeros cuaternizados incluyen los que están de acuerdo con la fórmula general:



en la que "x" es de aproximadamente 40 a 60. Otros copolímeros útiles ejemplares incluyen copolímeros de vinilpirrolidona y metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con sulfato de dietilo (disponible como Gafquat® 755 ex., ISP Corp., Wayne, NJ).

En determinadas realizaciones particulares dichos polímeros de formación de película basados en copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidona y metacrilato de dimetilaminoetilo forman un componente esencial de la invención. Cuando se encuentran presentes, pueden estar incluidos en cualquier cantidad eficaz, pero de manera ventajosa se encuentran presentes en cantidades de 0,001-0,5 % en peso, más preferentemente de en cantidades de 0,001-0,2 % en peso, y del modo más preferido, cuando se encuentran presentes, están en cantidades de 0,01-0,12 % en peso, basado en el peso total de las composiciones de las que forman parte.

De manera ideal, debe minimizarse la inclusión de cualesquiera otros componentes que van destinados a mejorar las características estéticas o funcionales de las composiciones de la invención con el fin de minimizar la probabilidad de efectos negativos tales como un menor beneficio limpiador, o reducción en cuanto a estabilidad de las composiciones de acuerdo con la invención. Cuando uno o más de dichos componentes opcionales se encuentra presente, preferentemente, en total comprenden no más que 10 % en peso, más preferentemente no más que 7,5 % en peso, incluso más preferentemente no más que 5 % en peso y del modo más preferido no más que aproximadamente 2,5 % en peso de la composición de la invención de la cual forman parte.

Se pueden producir las composiciones de la invención por medio de mezcla simple de los componentes en agua, preferentemente se proporciona al menos una proporción principal de agua desionizada a temperatura ambiente sobre la que se añade bajo agitación constante el componente de tensioactivo, seguido del componente de disolvente orgánico y finalmente cualquier componente opcional que se pueda incluir. Las mezcla continua hasta que se forma una mezcla homogénea de los componentes, después de lo cual se puede interrumpir la mezcla y las composiciones se encuentran listas para su uso. Preferentemente, estas composiciones mezcladas se emplean sin llevar a cabo dilución alguna antes de su uso en el tratamiento de superficies duras.

De manera deseable, la composición limpiadora para superficies duras de acuerdo con la invención se proporciona como producto listo para ser utilizado que se puede aplicar de forma directa sobre la superficie dura. A modo de ejemplo, las superficies duras incluyen superficies formadas por materiales refractarios tales como: baldosas esmaltadas o no esmaltadas, ladrillos, porcelanas, materiales cerámicos así como también piedra incluyendo mármol, granito y otras superficies de piedra; vidrio; metales; plásticos por ejemplo de poliéster, vinilo; fibra de vidrio, Formica®, Corian® y otras superficies duras conocidas en la industria. Las superficies duras que se indican de forma particular son elementos de aseo, tales como cabinas de ducha, bañeras y objetos de baño (armazones, cortinas, puertas de ducha, barras de ducha) retretes, bidés, superficies de paredes y suelo, especialmente las que incluyen materiales refractarios y similares. Otras superficies duras indicadas son las asociadas a los ambientes de cocina y otros ambientes ligados a la preparación de alimentos, incluyendo superficies de estanterías y encimeras así como superficies de paredes y suelo, especialmente las que incluyen materiales refractarios, plásticos, Formica®, Corian® y piedra. Se entiende que las superficies duras descritas anteriormente se cuentan a modo de ilustración y no a modo de limitación.

Las composiciones de la invención se pueden formular con el fin de suministrar recipientes no presurizados tales como recipientes o frascos rígidos, así como recipientes deformables o frascos a partir de los cuales se puede repartir las composiciones de la invención. Los recipientes no presurizados se pueden proporcionar con un aparato de pulverización con accionamiento de bombeo que, cuando es accionado por el usuario, provoca la extracción de una cantidad de la composición desde el recipiente y su expulsión desde el aparato de pulverización con accionamiento de bombeo en forma de pulverizado o corriente que se puede dirigir sobre la superficie dura que precisa el tratamiento.

Se pueden formular las composiciones de la invención con propelentes convencionales para su reparto en forma de aerosoles a desde recipientes presurizados convencionales. Los propelentes que se pueden usar son bien conocidos y resultan convencionales en la técnica e incluyen, por ejemplo, un hidrocarburo, de 1 a 10 átomos de carbono, tal como n-propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano y sus mezclas; éter dimetilico y sus mezclas así como también componentes individuales o mezclas de clorofluoro- y/o fluorohidrocarburos y/o hidrofluorocarburos (HFCs). Composiciones propelentes útiles basadas en hidrocarburos útiles disponibles comercialmente incluyen A-70 (composiciones de aerosol con una presión de vapor de 482,63 kPa disponibles en las compañías de Diversified and Aeropress.), así como también composiciones de propolente basadas en fluorocarburos tales como DYMELE 152A (disponible comercialmente en DuPont). También se pueden usar gases comprimidos tales como dióxido de carbono, aire comprimido, nitrógeno y posiblemente fluidos densos o super-críticos.

La cantidad de propolente empleada debería proporcionar un patrón de pulverización apropiados para la expulsión considerablemente completa de la composición desde el recipiente de aerosol. Se puede determinar fácilmente la cantidad apropiada a usar para cualquier sistemas particular de propolente de aerosol particular por parte del experto en la técnica. Preferentemente, los propelentes comprenden de aproximadamente 1 % a aproximadamente 50 % de la formulación de aerosol, siendo las cantidades preferidas de aproximadamente 2 % a aproximadamente 25 %, más preferentemente de aproximadamente 5 % a aproximadamente 15 %. De manera general, la cantidad de propolente particular empleada debería proporcionar una presión interna de aproximadamente 137,90 a aproximadamente 1034,21 kPa a 21,11 °C.

La composición de la presente invención también se puede aplicar a una superficie dura usando una toallita húmeda pre-impregnada con una cantidad de la composición de la invención. La toallita puede ser de naturaleza tejida o no. Sustratos de material textil pueden incluir bolsas tejidas o no tejidas, esponjas, en forma de capas limpiadoras abrasivas o no abrasivas. Dichos materiales textiles se conocen comercialmente en el campo y, con frecuencia, son denominados toallitas. Dichos sustratos pueden ser unidos mediante resina, hidro-enredados, de unión térmica, soplados en masa fundida, de tratamiento con aguja o cualquier combinación de las anteriores.

Dichos tejidos planos pueden ser una combinación de fibras de pulpa de madera y fibras sintéticas textiles largas

formadas por medio de procedimientos conocidos de conformación en seco o mediante procedimientos de deposición húmeda. También se pueden emplear fibras sintéticas tales como rayón, nailon, orlon y poliéster así como también sus derivados no tejidos. Las fibras de pulpa de madera deben comprender de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 % en peso del material no tejido, preferentemente de aproximadamente 55 a aproximadamente 60 % en peso, siendo el resto fibras sintéticas. Las fibras de pulpa de madera proporcionan absorción, abrasión y retención de suciedad mientras que las fibras sintéticas proporcionan resistencia del sustrato y resiliencia. El sustrato de la toallita también puede ser una material formador de película tal como un polímero soluble en agua. Dichos sustratos de película auto-portantes pueden presentar una estructura intercalada entre capas de sustratos de material textil y puede estar sometidos a sellado térmico para formar un sustrato útil. Las películas de reposo libres se puede someter a extrusión utilizando un equipamiento estándar para des-volatilizar la mezcla. Se puede usar tecnología de colado para la conformación y las películas secas o la mezcla de líquidos se pueden saturar en el interior de un vehículo y posteriormente se puede secar por medio de una variedad de procedimientos conocidos.

Se produce la absorción de las composiciones de la presente invención sobre al toallita para formar una toallita saturada. Posteriormente, la toallita se puede sellar de forma individual en una bolsa que se puede abrir según sea necesario o se pueden colocar múltiples toallitas en un recipiente para su uso según sea necesario. Cuando se encuentra cerrado, el recipiente cuenta con el sellado necesario para evitar la evaporación de cualesquiera componentes de las composiciones.

De manera general, las composiciones se usan para la limpieza de superficies duras mediante la aplicación de una cantidad limpiadora eficaz de composición limpiadora para superficies duras de acuerdo con cualesquiera aspectos de la invención citados anteriormente sobre una superficie dura que precisa dicho tratamiento, y de manera concurrente o posteriormente, frotando la superficie con un trapo, toallita o producto para frotado.

Los siguientes ejemplos exhiben formulaciones ejemplares y preferidas de la invención. Debe entenderse que estos ejemplos se proporcionan únicamente a modo de ilustración y que se pueden producir fácilmente otras formulaciones útiles que se encuentren dentro del alcance de la presente invención y de las reivindicaciones, por parte del experto en la técnica, sin que ello suponga alejarse del alcance y espíritu de la invención.

### Ejemplos

Se produjeron formulaciones de acuerdo con la invención por medio de mezcla de los componentes que se recogen en la Tabla 1 mediante adición de los componentes individuales a un matraz de agua desionizada a temperatura ambiente que se agitó con una barrita convencional de agitación magnética. La agitación continuó hasta que cada una de las formulaciones fue homogénea en cuanto a su aspecto. Nótese que se podrían añadir los componentes en cualquier orden, pero es preferible el componente principal sea una cantidad principal de agua proporcionada a un recipiente de mezcla o aparato, ya que ésta es el componente principal y la adición de otros componentes sobre la misma resulta conveniente. Incluso más preferentemente, se añaden los componentes sobre una parte principal de agua mantenida bajo agitación constante en el siguiente orden: disolvente(s) orgánico(s), tensioactivo(s) no iónico(s), tensioactivo(s) aniónico(s), ácido(s), agente(s) de ajuste de pH/regulador(es) de pH, aroma(s)/colorante(s) y polímero, transcurriendo el tiempo suficiente entre la adición de cada componente con el fin de garantizar que el componente añadido inmediatamente antes se ha mezclado de forma homogénea. Tras la adición del componente final, la mezcla continuó durante 5-60 minutos para garantizar la mezcla homogénea y la obtención de una solución transparente. Estas composiciones de acuerdo con los ejemplos vienen indicadas por medio de la letra "E" seguido de un dígito.

También se produjeron determinadas composiciones consideradas como "ejemplos comparativos" de la manera descrita anteriormente y usando los mismos componentes, y estos ejemplos comparativos vienen indicados en la Tabla 2 siguiente. Estas composiciones de acuerdo con los ejemplos comparativos vienen indicadas por medio de la letra "C" seguida de un dígito.

| Tabla 1                                                                             |  | E1   | E2   | E3   | E4   | E5   | E6   | E7   | E8   | E9   | E10  | E11  | E12   | E13  |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| Dodecibencen sulfonato de sodio (40 %)                                              |  | 2    | 2,5  | 1,5  | 2,5  | 2,5  | 1,5  | 1,5  | 2,5  | 1,5  | 2    | 3    | 4     | 4    |
|                                                                                     |  | 0,75 | 1    | 1    | 1    | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 0,5  | 1    | 0,75 | 0,4  | 0,4   | 0,4  |
| Etoxilato de alcohol C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> , etoxilación media de 6 moles |  | 0,35 | -    | -    | 0,7  | 0,7  | 0,7  | -    | -    | 0,7  | 0,35 | 0,4  | 0,4   | 0,4  |
|                                                                                     |  | 2    | 1    | 3    | 3    | 1    | 3    | 1    | 3    | 1    | 2    | 1    | 1     | 1    |
| Fenil éter de propilenglicol                                                        |  | 0,5  | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 0,5  | 0,2  | 0,4   | 0,4  |
|                                                                                     |  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | -     | -    |
| Ácido cítrico anhídrido                                                             |  | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 4     | 4    |
|                                                                                     |  | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | -    | 1    | 1    | 1    | 1    | 0,54  | 0,54 |
| Hidróxido de sodio (50%)                                                            |  | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25  | 0,25 |
|                                                                                     |  | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 0,005 | -    |
| Colorante                                                                           |  | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,1   | 0,1  |
|                                                                                     |  | c.s. | c.s. | c.s. | c.s. | c.s. | c.s. | c.s. | c.s. | c.s. | c.s. | c.s. | c.s.  | c.s. |
| Agua desionizada                                                                    |  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |       |      |

| <b>Tabla 2 (Ejemplos Comparativos)</b>                                              |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                                                                     | C1   | C2   | C3   | C4   | C5   | C6   | C7   | C8   |
| Dodecibencen sulfonato de sodio (40 %)                                              | 1,5  | 1,5  | 2,5  | 2,5  | 1,5  | 2,5  | 1,5  | 2,5  |
| Etoxilato de alcohol C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> , etoxilación media de 6 moles | 1    | 1,5  | 1    | 1    | 1    | 0,5  | 0,5  | 0,5  |
| Etoxilato de alcohol C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> , etoxilación media de 8 moles | 0,7  | -    | -    | 0,7  | -    | 0,7  | 0,7  | -    |
| N-butil éter de dipropilenglicol                                                    | 3    | 3    | 3    | 2    | 1    | 3    | 1    | 1    |
| Fenil éter de propilenglicol                                                        | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Ácido cítrico anhidro                                                               | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  |
| Ácido láctico                                                                       | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Hidróxido de sodio (50%)                                                            | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| Aroma                                                                               | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Colorante                                                                           | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| Polímero                                                                            | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 | 0,08 |
| Agua desionizada                                                                    | c.s  | c.s  | c.s  | c.s  | c.s  | c.s  | c.s  | c.s  |

- La cantidad de cada uno de los componentes identificados usada para producir las formulaciones de las Tablas 1 y 2 viene indicada en porcentaje en peso, y las cantidades indicadas se encuentran basadas en los componentes "tal y como son suministrados", que puede ser menos que 100 % "activos" en peso. En dichos casos, el componente con nombre viene seguido de un porcentaje en peso de actividad, entre paréntesis, proporcionado como el componente "tal y como es suministrado". Los componentes para los cuales no se indica un % en peso de actividad, entre paréntesis, son considerados como 99-100 % activos. De igual forma, tal y como se indica, se añadió agua desionizada a cada formulación en cantidad suficiente, "c.s.", para proporcionar un equilibrio hasta 100 % en peso de cada una de las composiciones de los ejemplos.
- 10 Los componentes usados para formar los ejemplos así como los ejemplos comparativos se identifican de manera más completa en la Tabla 3 siguiente.

| <b>Tabla 3</b>                                                                      |                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Dodecibencen sulfonato de sodio (40 %)                                              | Tensioactivo aniónico detergente; BIOSOFT DT-40 (40 % activo)                |
| Etoxilato de alcohol C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> , etoxilación media de 6 moles | Tensioactivo no iónico detergente; TOMADOL 91-6 (98-100 % activo) ex. Tomach |
| Etoxilato de alcohol C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> , etoxilación media de 8 moles | Tensioactivo no iónico detergente; TOMADOL 91-8 (98-100 % activo) ex. Tomach |
| N-butil éter de dipropilenglicol                                                    | Disolvente orgánico; suministrado como DOWANOL DPnB (99-100 % activo)        |
| Fenil éter de propilenglicol                                                        | Disolvente orgánico; suministrado como DOWANOL PPh (99-100 % activo)         |
| Ácido cítrico anhidro                                                               | Ácido cítrico anhidro, de calidad de laboratorio                             |
| Ácido láctico                                                                       | Ácido láctico, de calidad de laboratorio                                     |
| Hidróxido de sodio (50%)                                                            | Hidróxido de sodio acuoso, 50 % en peso activo                               |

(continuación)

| <b>Tabla 3</b>   |                                                     |
|------------------|-----------------------------------------------------|
| Aroma            | Composición patentada de su suministrador           |
| Colorante        | Dispersión acuosa de un colorante ácido             |
| Polímero         | Polímero; suministrado por GAFQUAT 755, ex ISP Inc. |
| Agua desionizada | Agua desionizada o agua blanda                      |

**Evaluación limpiadora**

Se llevaron a cabo evaluaciones limpiadoras para suciedad grasienta de acuerdo con el protocolo de ensayo de acuerdo con el Procedimiento de Ensayo ASTM D4448 A2, que evaluó la eficacia de las composiciones limpiadoras sobre muestras de madera laminada para tabiques de masonita pintadas con pintura para paredes. La suciedad aplicada fue una muestra de suciedad grasienta que contenía aceite vegetal, restos de comida y grasas animales. Se mojó la esponja (humedecida en agua) de un aparato de Ensayo de Abrasión de Gardner con una muestra de 15 g de la composición limpiadora sometida a ensayo, y se repitió el ciclo del aparato 10 veces. Se “emparejó” la evaluación de las composiciones limpiadoras con uno de los lados de cada muestra de ensayo tratada con la composición de acuerdo con la invención, y se trató el otro lado de la misma muestra con una composición de ejemplo comparativo, permitiendo llevar a cabo una comparación “lado a lado”. Se duplicó cada uno de estos ensayos sobre al menos 4 baldosas de madera laminada para tabiques y se analizaron estadísticamente los resultados que se recogen en forma de resultados medios en la Tabla 4 siguiente. Se evaluó la eficacia limpiadora de las composiciones sometidas en ensayo utilizando un sistema de formación de imágenes digitales de alta resolución que evaluó las características de poder reflectante de luz de cada muestra de madera laminada para tabiques sometida a ensayo. El sistema utilizó una copia fotográfica montada dentro de un receptáculo de caja de luz que proporcionó una luz reflejada difusa suministrada por dos bombillas incandescentes T8 de 18 pulgada, de 15 vatios que emitían, según el fabricante, con un rendimiento de color de 4100 K que se aproximó a “luz solar natural”. Se colocaron las dos bombillas en paralelo, una con respecto a la otra, y más allá de los dos bordes opuestos del sustrato de ensayo (baldosa de ensayo), en un plano horizontal paralelo a la superficie superior del sustrato de ensayo objeto de evaluación, y entre la superficie superior de la baldosa y el elemento frontal de las lentes de la cámara CCD. La cámara CCD era una cámara CCD “serie QImagin Retiga”, con una lente de la serie Schneider-Kreuznach Cinegon Compact, f1,9/10 mm, formato de 1 pulgada (Schneider-Kreuznach modelo N°. 21-1001978) con una cámara CCD montada sobre el soporte de copia con la lente dirigida en sentido descendente hacia la madera en forma de láminas para tabiques del soporte de copia sobre el que se colocó el sustrato de ensayo directamente bajo las lentes. El receptáculo de caja de luz encerró el soporte de la copia, las dos bombillas fluorescentes de 18 pulgadas y una puerta permitió la introducción, colocación y extracción de la baldosa de ensayo, estando la puerta cerrada durante la exposición de la baldosa de ensayo a la cámara de CCD. De dicha forma, se minimizó la luz extraña o la variabilidad de la fuente de luz durante la evaluación de una serie de sustratos sometidos a ensayo, minimizando también la exposición y los errores de lectura de la cámara de CCD.

Se unió la cámara de CCD a un ordenador de sobremesa por medio de una interfase de Firewire IEEE 1394 y se leyeron los datos de exposición de la cámara de CCD por medio de un programa de ordenador, “Media Cybernetics Image Pro Plus V 6.0), que se usó para evaluar las exposiciones obtenidas desde la cámara CCD, que posteriormente se analizaron de acuerdo con lo siguiente. Se determinó el porcentaje de retirada de suciedad de ensayo de cada sustrato de ensayo (baldosa) usando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de Eliminación} = \frac{RC - RS}{RO - RS} \times 100$$

en la que

RC = poder reflectante de la baldosa tras limpieza con el producto de ensayo  
 RO = poder reflectante de la baldosa original  
 RS = poder reflectante de la baldosa sucia

siendo presentados los resultados como “% de eliminación de suciedad”.

De manera adicional, se evaluó el rendimiento limpiador de las composiciones sometidas a ensayo de la misma forma frente a varias formulaciones de ejemplo comparativo que se produjeron y que se describen en la Tabla 2 anterior.

| <b>Tabla 4</b> |                              |
|----------------|------------------------------|
|                | % de eliminación de suciedad |
| E1             | 79,77                        |
| E2             | 82,15                        |
| E3             | 88,86                        |
| E4             | 85,86                        |
| E5             | 83,06                        |
| E6             | 87,82                        |
| E7             | 84,65                        |
| E8             | 89,19                        |
| E9             | 79,36                        |
| E10            | 80,51                        |
| C1             | 71,58                        |
| C2             | 75,79                        |
| C3             | 76,31                        |
| C4             | 65,60                        |
| C5             | 69,33                        |
| C6             | 74,17                        |
| C7             | 66,73                        |
| C8             | 77,45                        |

Los resultados del ensayo de limpieza presentados en la Tabla 4 también se ilustran en la Figura 1. A modo de revisión de estos, los resultados de ensayo ilustran que las composiciones que incluyeron un disolvente de éter de alquilenglicol con un disolvente de éter de glicol que contenía fenilo proporcionaron una limpieza eficaz al tiempo que precisaron una menor cantidad total de componente de tensioactivo de éter de glicol en comparación con formulaciones similares que omitieron el disolvente de éter de glicol que contenía fenilo.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición mejorada para el tratamiento de superficies duras que comprende los siguientes componentes:

- 5 un tensioactivo aniónico detergente;  
un tensioactivo no iónico detergente;  
un disolvente de éter de alquilenglicol;  
un disolvente de éter de glicol que contiene fenilo;  
un ácido orgánico, preferentemente un ácido orgánico que se escoge entre ácido cítrico, ácido láctico y sus  
mezclas; y  
10 agua;  
y de manera opcional uno o más componentes que pueden mejorar las características estéticas o funcionales  
de la composición.

2. La composición mejorada para el tratamiento de superficies duras de acuerdo con la reivindicación 1 que además  
comprende:

- 15 un polímero formador de película basado en copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidona y metacrilato de  
dimetilaminoetilo.

3. La composición mejorada para el tratamiento de superficies duras de la reivindicación 1 ó 2, en la que el  
componente de tensioactivo no iónico detergente consiste básicamente en un par de tensioactivos no iónicos  
individuales que se encuentran presentes en proporciones en peso respectivas de 0,5-1:0,5-1, más preferentemente  
en una proporción en peso respectiva de 0,75-1:0,75-1.

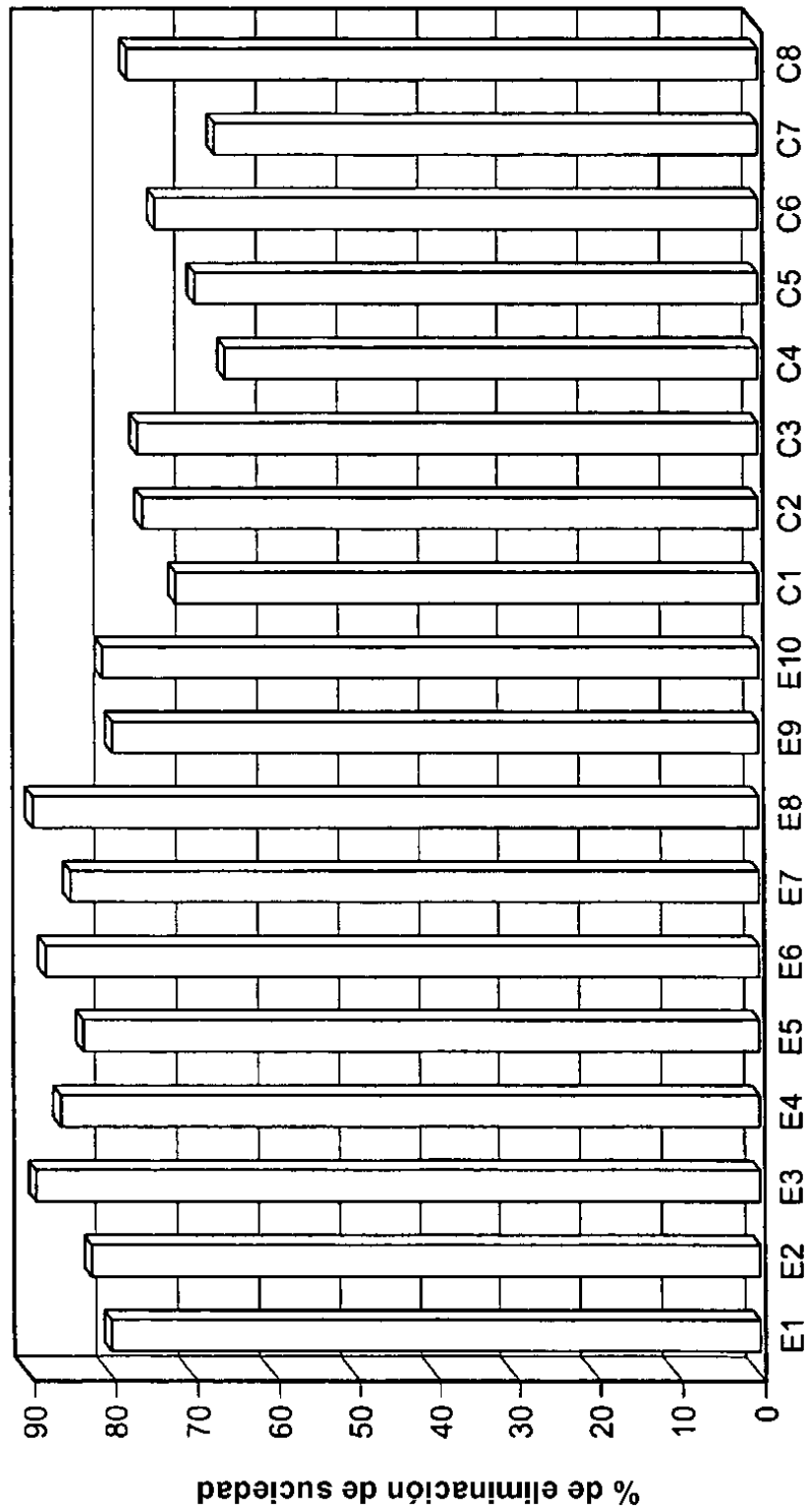
- 20 4. La composición mejorada para el tratamiento de superficies duras de la reivindicación 1 ó 2, en la que el  
componente de tensioactivo no iónico detergente comprende dos o más tensioactivos no iónicos que están basados  
en alcoxilato de alquilo en los que el grupo alquilo presente en la molécula de cada uno de los dos o más  
tensioactivos no iónicos es el mismo, pero los dos o más tensioactivos no iónicos difieren uno de otro únicamente en  
el grado de alcoxilación, preferentemente únicamente en el grado de etoxilación, en el que las diferencias en el  
25 grado de etoxilación no son más que 60 %, preferentemente no más que 50 % e incluso más preferentemente no  
más que 35 %, en referencia al tensioactivo no iónico que presenta el grado o cantidad de alcoxilación más elevado.

5. La composición mejorada para el tratamiento de superficies duras de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la  
que los disolventes orgánicos presentes en las composiciones de la invención son un par de disolventes orgánicos,  
siendo el primero el componente de disolvente de éter de alquilenglicol, y siendo el segundo el componente de  
30 disolvente de éter de glicol que contiene fenilo y en el que las proporciones en peso relativas del primero con  
respecto al segundo se mantienen en 1:1 o menos, preferentemente en 1:0,1-0,75, más preferentemente en 1:0,1-  
0,6 e incluso más preferentemente en 1:0,15-0,55.

6. La composición mejorada para el tratamiento de superficies duras de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la  
que los alcoholes monohídricos se encuentran excluidos de la composición.

- 35 7. Un procedimiento para la limpieza de una superficie dura, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de aplicar  
una cantidad limpiadora eficaz de la composición de la invención de acuerdo con cualquier reivindicación anterior  
sobre una superficie dura que necesita un tratamiento de limpieza, en particular que necesita la limpieza de suciedad  
grasienta de la superficie dura.

40



Composiciones

FIG. 1