

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 084**

51 Int. Cl.:
C11D 1/825 (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09711301 .3**
96 Fecha de presentación: **06.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2240562**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.10.2010**

54 Título: **USO DE SUSTANCIAS TENSIOACTIVAS EN PRODUCTOS DE LIMPIEZA.**

30 Prioridad:
14.02.2008 DE 102008009366

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.01.2012

73 Titular/es:
**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**ALEXANDRE, Teresa;
RATHS, Hans-Christian;
WEUTHEN, Manfred y
BOTH, Sabine**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 373 084 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

Uso de sustancias tensioactivas en productos de limpieza

La presente invención se refiere a la utilización de sustancias tensioactivas seleccionadas, solas o en combinación, para su utilización en productos de limpieza y en particular en productos lavavajillas para el lavado automático de la vajilla.

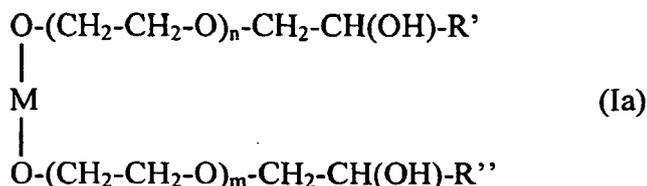
La limpieza de superficies duras y en particular el lavado de la vajilla plantean requisitos especiales al agente de limpieza usado. Esto es válido especialmente para el lavado a máquina de la vajilla. Los tres componentes del sistema para máquina son agente de limpieza, abrillantador y sal de regeneración para ablandar el agua. En este sentido los objetivos centrales del componente principal, el agente de limpieza, son el desprendimiento de la suciedad, la dispersión de la suciedad, la fijación de la dureza residual del agua así como la inhibición de la corrosión. Un parámetro esencial para el lavado de la vajilla es el poder de abrillatado. A este respecto se determina cómo de grande es el porcentaje de deposiciones sobre las piezas de vajilla, después de haberlas lavado. En el caso de las deposiciones se trata esencialmente de compuestos minerales, en particular sales de Ca y/o Mg, pero también de residuos de tensioactivo. Pero principalmente es la cal la que conduce a las deposiciones no deseables para el usuario. Para reducir el porcentaje de estas deposiciones, los productos lavavajillas habituales, en particular aquellos para el lavado automático de la vajilla, contienen por regla general los denominados abrillantadores. Los abrillantadores habituales en el mercado representan habitualmente mezclas de tensioactivos no iónicos de baja espumación, normalmente éteres de polipropilenglicol/polietileno de alcoholes grasos, solubilizantes (por ejemplo, sulfato de cumeno), ácidos orgánicos (por ejemplo, ácido cítrico) y disolventes (por ejemplo, etanol). El objetivo de estos productos consiste en influir en la tensión interfacial del agua de tal manera que pueda escurrir en una película cohesiva lo más delgada posible desde el artículo a lavar, de modo que en la operación de secado posterior no quede ninguna película, tira o gota de agua. Se diferencia entre dos clases de deposiciones. Por un lado se estudia la denominada "formación de manchas" (*spotting*), que se genera por las gotas de agua que se secan, por otro lado se evalúa la "formación de películas" (*filming*), que son capas que se generan por el secado de películas de agua delgadas. Para su evaluación se utilizan actualmente examinadores, que evalúan visualmente en los objetos limpiados, por ejemplo, platos, vasos, cuchillos, etc. los parámetros "formación de manchas" y "formación de películas". Los productos de limpieza modernos para el lavado de la vajilla contienen por tanto abrillantadores, para mejorar el escurrimiento del agua desde las superficies del artículo a lavar. Hay abrillantadores que no secan igual de bien en todos los sustratos, tal como, por ejemplo, plástico. Para evitar este efecto se formulan abrillantadores clásicos complejos, que presentan, por ejemplo, compuestos de silicona o compuestos fluorados, tal como se describen en el documento US 5.880.089 o el documento US 2005/0143280 A1. Pero estos compuestos se degradan difícilmente de manera biológica o ni siquiera son biológicamente degradables y en parte incluso peligrados para el medio ambiente.

En los últimos tiempos ha crecido el uso de productos de combinación, en los que las diferentes funciones, tales como limpieza, abrillatado, ablandamiento del agua y dado el caso protección del metal, en particular de la plata, o una función de protección del vidrio, se combinan en una forma de presentación, preferiblemente sólida. Tales productos se denominan productos multifuncionales. Así se encuentran en el mercado, por ejemplo, los denominados productos 3 en 1, que combinan agente de limpieza, abrillantador y ablandamiento del agua en forma de una pastilla sólida ("*tab*"). Pero por el aumento en la utilización de tales productos multifuncionales ha empeorado el poder de secados en comparación con la utilización de un abrillantador clásico. Por poder de secado debe entenderse a este respecto, en qué medida el artículo a lavar limpio tras pasar por el procedimiento de lavado de la vajilla presenta aún agua, preferiblemente gotas de agua, sobre la superficie. El agua que queda sobre la superficie debe entonces o bien eliminarse mecánicamente (por ejemplo, mediante frotado para el secado) o bien debe dejarse secar el artículo a lavar al aire. El usuario debe por tanto esperar hasta que el agua se haya evaporado. A este respecto quedan sobre la superficie restos (por ejemplo, restos de cal y/o de tensioactivo u otros residuos, que estaban disueltos o dispersos en el agua) que conducen a manchas o tiras antiestéticas. Esto es válido en una medida especial en el caso de superficies brillantes o transparentes, tales como, por ejemplo, vidrio o metal. Se buscan por tanto modos para mejorar el poder de secado de productos de limpieza para superficies duras, en particular de productos lavavajillas. El documento EP 1 306 423 A2 da a conocer productos de limpieza acuosos, que contienen alquil éter-sulfatos y compuestos de glicina anfóteros y que son adecuados para mejorar el comportamiento de secado de productos lavavajillas. El documento DE 100 45 289 A1 describe productos de limpieza a mano de la vajilla, que contienen conjuntamente determinados compuestos de amonio cuaternario y alquil éter-sulfatos y también muestran un comportamiento de secado especialmente bueno.

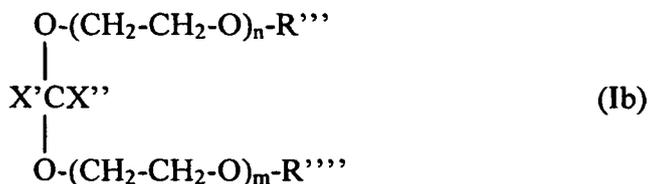
Además los aditivos para productos de limpieza no pueden influir negativamente en el poder de limpieza y en particular el poder de abrillatado de los agentes de limpieza. En el caso ideal un aditivo debería incluso mejorar en general el poder del agente de limpieza.

Se encontró ahora que la combinación de determinadas sustancias tensioactivas es adecuada para mejorar el poder de secado de productos de limpieza para superficies duras, en particular de productos para el lavado de la vajilla, y en este caso especialmente en productos multifuncionales y al mismo tiempo ser ecológicamente inofensiva.

El objetivo de la presente invención son por tanto en una primera forma de realización mezclas que contienen al menos dos sustancias tensioactivas diferentes de los grupos a) y b), seleccionándose el compuesto tensioactivo a) de compuestos, que siguen la fórmula general (Ia):

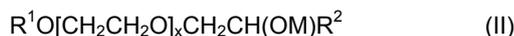


- 5 en la que M representa un resto CH_2-CH_2 o $\text{CHR}-\text{CH}_2$, R, R' o R'' representan independientemente entre sí restos alquilo o alquenilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, con de 6 a 22 átomos de C, y los índices n y m pueden adoptar independientemente entre sí valores de entre 1 y 40, y/o compuestos que siguen la fórmula general (Ib)

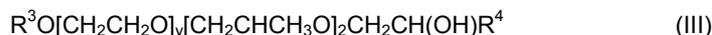


- 10 en la que R''' y R'''' representan independientemente entre sí restos alquilo o alquenilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, con de 4 a 22 átomos de C, y los índices n y m pueden adoptar independientemente entre sí valores de entre 1 y 40, X' y X'' representan independientemente entre sí H o representan restos alquilo o alquenilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, con de 1 a 18 átomos de C, el componente b) se selecciona de

- 15 b1) compuestos de fórmula general (II)



- en la que R¹ significa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono, o representa un resto R²-CH(OH)CH₂, representando R² un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 8 a 16 átomos de carbono, representando x un número de desde 20 hasta 80, preferiblemente de 40 a 80, y representando M un átomo de hidrógeno o un resto alquilo saturado con de 1 a 18 átomos de carbono, y/o de compuestos del grupo b2) según la fórmula general III



- en la que R³ representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 8 a 22 átomos de carbono, R⁴ representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 8 a 16 átomos de carbono, y representa un número de desde 10 hasta 35, z significa cero o un número de desde 1 hasta 5, con la condición de que cuando R³ = R¹ y al mismo tiempo R⁴ = R², entonces z debe ser al menos 1.

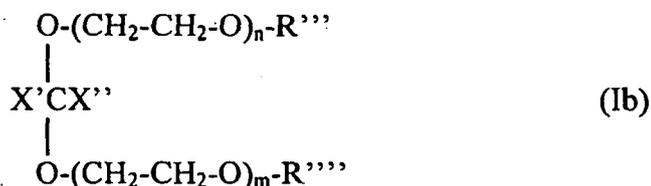
- Por el documento EP 1 645 618 A1 del solicitante ya se conocen mezclas de hidroxiésteres mixtos según las fórmulas (II) y (III) con poliolhidroxialquil éteres y su uso en productos lavavajillas. Sin embargo, estas mezclas se refieren, a diferencia de la presente solicitud, a diferentes componentes de tipo a). Las mezclas descritas contienen al menos un componente seleccionado de compuestos de fórmulas (Ia) o (Ib), y al menos un compuesto seleccionado de compuestos de fórmulas (II) o (III). Los compuestos de fórmulas (Ia) (documentos EP1254948, EP1321511, EP1288281), (Ib) (documentos WO9513260, WO9600253), (II) (documento EP1764408) y (III) (documento DE19738866) son compuestos químicos conocidos por el experto.

Compuestos del grupo a)

- 35 Las mezclas según la invención contienen obligatoriamente compuestos de tipo a). A este respecto se trata de compuestos de fórmulas anteriores (Ia) y/o (Ib), prefiriéndose determinadas estructuras. En particular se prefieren compuestos según la fórmula general (Ia), cuando M representa un grupo CH_2-CRH , R significa un resto alquilo lineal, saturado, con de 8 a 16, preferiblemente de 8 a 12 y en particular de 8 a 10 átomos de C, y R' y R'' representan en cada caso independientemente entre sí un resto alquilo lineal, saturado, con de 10 a 16, preferiblemente de 10 a 14 átomos de C, y n y m pueden presentar independientemente entre sí valores de desde

20 hasta 30. Tales compuestos puede obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de alquidíoles, HO-CHR-CH₂-OH con óxido de etileno, teniendo lugar a continuación una reacción con un epóxido de alquilo para cerrar las funciones OH libres, de modo que como consecuencia se genera un dihidroxiéter.

También se prefieren estructuras que siguen la fórmula general (Ib):

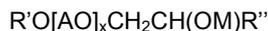


5
10
siendo X' y X'' = H, y pudiendo adoptar los índices n y m independientemente entre sí valores de desde 1 hasta 40, pero preferiblemente de desde 1 hasta 15, en la fórmula (Ib). Se prefieren especialmente en este sentido compuestos de fórmula (Ib), en la que los restos R''' o R'''' representan independientemente entre sí restos alquilo saturados con de 4 a 14 átomos de C, y los índices n y m adoptan independientemente entre sí valores de desde 1 hasta 15 y en particular desde 1 hasta 12. Además se prefieren aquellos compuestos de fórmula (Ib) en la que un resto R''' o R'''' está ramificado. Independientemente de esto se prefieren compuestos de fórmula (Ib), en los que los índices n y m son iguales y presentan valores en el intervalo de desde 8 hasta 12.

El segundo componente de las mezclas son compuestos de fórmulas (II) o (III), que pueden denominarse hidroxietéres mixtos.

15 Hidroxietéres mixtos

Los hidroxietéres mixtos (en lo sucesivo abreviados como HME) siguen la amplia fórmula general



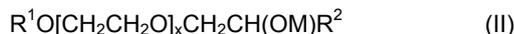
20
en la que R' representa un resto alquilo y/o alqueniilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono, R'' representa un resto alquilo y/o alqueniilo lineal o ramificado con de 2 a 22 átomos de carbono, x representa de 10 a 80 y AO simboliza un resto óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno y M puede representar un átomo de hidrógeno o un resto alquilo o alqueniilo.

Tales hidroxietéres mixtos se conocen en la bibliografía y se describen, por ejemplo, en la solicitud alemana DE 19738866. Se producen, por ejemplo, mediante la reacción de 1,2-epoxialcanos (R''CHOCH₂), representando R'' un resto alquilo y/o alqueniilo con de 2 a 22, en particular de 6 a 16 átomos de carbono, con alcoholes alcoxilados.

25
30
35
En el sentido de la invención se prefieren aquellos hidroxietéres mixtos que se derivan de alcoxilatos de alcoholes monovalentes de fórmula R¹-OH con de 4 a 18 átomos de carbono, representando R¹ un resto alquilo lineal o ramificados, saturado, alifático, en particular con de 6 a 16 átomos de carbono. Ejemplos de alcoholes lineales adecuados son 1-butanol, alcohol caprónico, enantílico, caprílico, pelargónico, cáprico, 1-undecanol, alcohol laurílico, 1-tridecanol, alcohol miristílico, 1-pentadecanol, alcohol palmitílico, 1-heptadecanol, alcohol estearílico, 1-nonadecanol, alcohol araquidílico, 1-heneicosanol, alcohol behenílico así como sus mezclas técnicas, tal como se producen durante la hidrogenación a alta presión de ésteres metílicos técnicos a base de grasas y aceites. Ejemplos de alcoholes ramificados son los denominados oxoalcoholes, que en la mayoría de los casos portan de 2 a 4 grupos metilo como ramificaciones y se producen según el proceso oxo, y los denominados alcoholes de Guerbet, que están ramificados en la posición 2 con un grupo alquilo. Alcoholes de Guerbet adecuados son 2-etilhexanol, 2-butilooctanol, 2-hexildecanol y/o 2-octildodecanol. Los alcoholes se utilizan en forma de sus alcoxilatos, que se producen de manera conocida mediante la reacción de los alcoholes con óxido de etileno.

Compuestos tensioactivos de tipo b1)

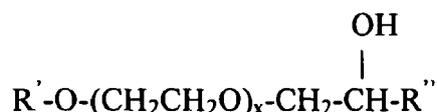
En este caso se trata de tensioactivos habituales en el comercio de fórmula general (II)



40
45
en la que R¹ significa un resto alquilo y/o alqueniilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono, o representa un resto R²-CH(OH)CH₂, representando R² un resto alquilo y/o alqueniilo lineal o ramificado con de 8 a 16 átomos de carbono, representando x un número de desde 40 hasta 80, y representando M un átomo de hidrógeno o un resto alquilo saturado con de 1 a 18 átomos de carbono. Ventajosamente se usan aquellos compuestos de tipo b) de fórmula general (II) que contienen al menos un grupo hidroxilo (= -OH) libre. En el sentido de la invención se prefieren aquellos hidroxietéres mixtos que se derivan de etoxilatos de alcoholes monovalentes de fórmula R¹-OH con de 6 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 16 y en particular de 8 a 10 átomos de carbono,

representando R¹ un resto alquilo lineal y representando x de 40 a 60. Además se prefieren en las mezclas según la invención aquellos compuestos de fórmula general (II) en los que el índice x representa un número de desde 40 hasta 70, preferiblemente de 40 a 60 y en particular desde 40 hasta 50. M es entonces a este respecto un átomo de hidrógeno. Se prefieren de manera muy especial los hidroxiéteres mixtos de fórmula (II), representando R¹ un resto alquilo con de 8 a 10 átomos de carbono, en particular a base de un alcohol graso natural, representando R² un resto alquilo con 10 átomos de carbono, en particular un resto alquilo lineal y representando x de 40 a 60. Se prefieren además mezclas que contienen como compuesto tensioactivo de tipo a) un compuesto según la fórmula general (II), en la que R¹ representa un resto alquilo y/o alquenilo con de 8 a 10 átomos de carbono y R² representa un resto alquilo o alquenilo con de 8 a 10 átomos de carbono y x significa un número de desde 40 hasta 50, representando también en este caso M un átomo de hidrógeno.

Un HME preferido de manera especial en el sentido de la presente enseñanza sigue la fórmula general



representando R' un resto alquilo saturado con de 8 a 12, preferiblemente de 8 a 10 átomos de C y representando R'' un resto alquilo con de 8 a 12, preferiblemente de 8 a 10 átomos de C. El índice x puede presentar valores de desde 20 hasta 80, preferiblemente desde 30 hasta 60 y en particular desde 40 hasta 50, prefiriéndose en general aquellos compuestos en los que el índice x es superior a 40.

Compuestos tensioactivos de tipo b2)

En el caso de estos compuestos se trata también de HME, sin embargo éstos tienen una estructura diferente a la de los HME de fórmula general (II).

Los compuestos de tipo b2) siguen la fórmula (III)



en la que R³ representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 8 a 22 átomos de carbono, R⁴ representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 8 a 16 átomos de carbono, y representa un número de desde 10 hasta 35, z significa cero o debe ser un número de desde 1 hasta 5. Puede ser ventajoso que cuando R³ = R¹ y al mismo tiempo R⁴ = R² se seleccionen aquellos compuestos de fórmula b2) en los que el índice z es al menos 1. Siempre que las mezclas de los compuestos tensioactivos de tipo a) se usen con los de tipo b2), son sólo tales mezclas en el sentido de la presente enseñanza técnica, en las que las moléculas se diferencian estructuralmente entre sí. Es decir, siempre deben estar presentes conjuntamente compuestos de diferente estructura.

Compuestos especialmente preferidos de tipo b2) son, por ejemplo, aquéllos en los que en la fórmula (III) el índice y representa un número de desde 20 hasta 30, preferiblemente desde 20 hasta 25. Además se prefieren aquellos compuestos de tipo b2) en los que en la fórmula (III) R³ representa un resto alquilo con de 8 a 12, preferiblemente de 8 a 10 átomos de carbono, R⁴ significa un resto alquilo con de 10 a 12, preferiblemente con 10 átomos de carbono, y significa un número de desde 15 hasta 35, preferiblemente de 20 a 30 y z significa un número de desde 1 hasta 3, preferiblemente 1.

También se prefieren mezclas, que contienen como compuesto tensioactivo de tipo b2) un compuesto según la fórmula general (III), en la que R³ representa un resto alquilo o alquenilo con de 9 a 18 átomos de carbono y R⁴ representa un resto alquilo o alquenilo con de 8 a 10 átomos de carbono e y significa un número de desde 20 hasta 35.

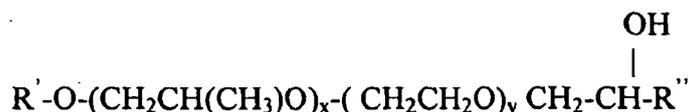
Igualmente se prefieren mezclas que contienen compuesto tensioactivo de tipo b2) un compuesto según la fórmula general (III), en la que R³ representa un resto alquilo y/o alquenilo con de 8 a 12 átomos de carbono y R⁴ representa un resto alquilo o alquenilo con de 8 a 10 átomos de carbono e y significa un número de desde 20 hasta 35 y z significa un número de desde 1 hasta 3. Los compuestos de tipo b2) representan igualmente derivados de hidroxiéteres mixtos que pueden producirse mediante la reacción de alcoholes grasos propoxilados y/o etoxilados con epóxidos de alquilo mediante la apertura de anillo en medio alcalino.

A este respecto en el caso de derivados de tipo b2) así como en todos los demás alcoxilados mixtos expuestos en esta descripción, que por tanto contienen tanto un resto óxido de propileno CH₂CHCH₃O (PO) como un resto óxido de etileno CH₂CH₂O (EO), es posible que desde la dirección del átomo de C con el grupo hidroxilo libre estén dispuestos por bloques en primer lugar los restos EO y después los restos PO, siendo también posible la secuencia en primer lugar PO, después EO. Además los grupos alcóxido pueden estar presentes distribuidos estadísticamente (de manera aleatorizada) en la molécula. También es posible usar conjuntamente tanto alcoxilatos de bloque como

aleatorios.

En lo que se refiere al número de grupos EO o PO en una molécula según las fórmulas de la presente solicitud es válido que en el caso de los valores se trata de valores medios, dado que condicionado por la producción están presentes conjuntamente derivados alcoxilados de manera diferente. El número de grupos alcóxido puede ser por tanto también impar.

Un tipo especialmente preferido de HME de fórmula general (III) se describe mediante la siguiente fórmula de Markush:



en la que R' y R'' representan independientemente entre sí un resto alquilo saturado con de 8 a 12, preferiblemente de 8 a 10 átomos de C. El índice x puede presentar valores de desde 1 hasta 10, preferiblemente desde 1 hasta 4 y en particular desde 1 hasta 2, e y tiene valores de desde 10 hasta 30, preferiblemente desde 15 hasta 25 y en particular desde 20 hasta 22, prefiriéndose en general aquellos compuestos en los que el índice x = 1.

La presente invención aprovecha ahora el conocimiento de que la presencia de HME seleccionados (tipo b)), o de sus derivados, en combinación con compuestos tensioactivos de estructura diferente de tipo a) puede tener propiedades ventajosas con respecto al poder de secado y/o de abrillantado de las formulaciones de agente de limpieza para superficies duras y en particular de productos lavavajillas.

Las mezclas especialmente preferibles en el sentido de la presente enseñanza técnica se refieren a combinaciones de los compuestos según las fórmulas (Ia) y/o (Ib) con compuestos según la fórmula (III).

Además de los compuestos tensioactivos descritos anteriormente puede ser ventajoso usar conjuntamente compuestos tensioactivos (es decir, tensioactivos) adicionales. En este caso se tienen en cuenta en particular alcoholes grasos puros.

Por alcoholes grasos debe entenderse alcoholes alifáticos primarios de fórmula R-OH, en la que R representa un resto hidrocarbonado lineal o ramificado, alifático, con de 6 a 22 átomos de carbono y 0 y/o 1, 2 ó 3 dobles enlaces. Ejemplos típicos son alcohol caprónico, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol cáprico, alcohol láurico, alcohol isotridecílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselenílico, alcohol linolílico, alcohol linolenílico, alcohol elaeoestearílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico y alcohol brasidílico así como sus mezclas técnicas, que se producen, por ejemplo, durante la hidrogenación a alta presión de ésteres metílicos técnicos a base de grasas y aceites o aldehídos a partir de la oxosíntesis de Roelen, así como, como fracción monomérica durante la dimerización de alcoholes grasos insaturados. Se prefieren los alcoholes grasos técnicos con de 12 a 18 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, alcohol de coco, de palma, de pepita de palma o de sebo.

Los compuestos de tipo a) y b) se encuentran de manera conjunta preferiblemente en una razón en peso de desde 10:1 hasta 1:10 en las mezclas en el sentido de la invención. Pero a este respecto pueden preferirse aquellas mezclas en las que los compuestos tensioactivos de tipo a) y b) se encuentran conjuntamente en una razón en peso de desde 5:1 hasta 1:5, en particular desde 3:1 hasta 1:3 y de manera especialmente preferible desde 2:1 hasta 1:2 y de manera muy especialmente preferible de 1:1. Los compuestos de tipo b1) y/o b2) también pueden encontrarse conjuntamente, tal como ya se expuso anteriormente, en cualquier mezcla. Pero preferiblemente las mezclas están compuestas sólo por un compuesto de tipo a) y un compuesto de tipo b).

Las mezclas descritas anteriormente se adecuan preferiblemente para su uso en productos de limpieza, en particular en productos lavavajillas y en particular en productos para el lavado automático de la vajilla. Las mezclas pueden usarse para mejorar el poder de secado de productos de limpieza y en particular para productos lavavajillas, preferiblemente para productos lavavajillas para el lavado a máquina de la vajilla. Un uso preferido adicional se refiere a la utilización de las mezclas en productos lavavajillas sólidos multifuncionales para el lavado automático de la vajilla. La mejora del secado se refiere en particular a superficies de plástico.

En una forma de realización adicional se reivindican productos que contienen del 0,1 al 15% en peso de las mezclas según la invención, así como sustancias contenidas adicionales, habituales en productos de limpieza y preferiblemente productos lavavajillas. Los productos de limpieza contienen preferiblemente las mezclas según la invención en cantidades de desde el 0,1 hasta el 12% en peso, estando contenidas de manera más ventajosa en del 1 al 10% en peso y en particular cantidades de desde el 1,0 hasta el 8% en peso. Se prefiere especialmente el intervalo de desde el 2,0 hasta el 8,0% en peso.

Las sustancias contenidas habituales de los productos según la invención en el sentido de la descripción anterior pueden ser, por ejemplo, tensioactivos no iónicos, aniónicos y/o catiónicos, adyuvantes, enzimas, blanqueadores, tal como, por ejemplo, percarbonato, adicionales. Además tales productos pueden contener silicatos, compuestos de fósforo, carbonatos, pero también abrillantadores especiales y otras sustancias auxiliares y aditivos conocidos y habituales, por ejemplo, agentes de regulación del pH o enzimas. Además disolventes, tales como agua o alcoholes alifáticos inferiores, preferiblemente etanol o propanol, solubilizantes, polímeros o ácidos orgánicos, preferiblemente ácido cítrico y sus derivados.

Los productos de limpieza pueden ser tanto líquidos como sólidos, por ejemplo, estar presentes como productos granulados, polvos o pastillas. Los productos de limpieza pueden contener además formadores de viscosidad, para obtener, por ejemplo, productos en forma de gel.

Preferiblemente los productos de limpieza para el lavado a máquina de la vajilla se encuentran en forma sólida, así, por ejemplo, como polvo o producto granulado o como cuerpo moldeado, preferiblemente en forma de pastilla. A este respecto también pueden estar presentes conjuntamente varias fases, por ejemplo, una pastilla comprimida, que contiene en una oquedad una parte no comprimida, por ejemplo, una fase de abrillantador de tipo cera. Tales productos multifuncionales se comercializan como productos 2 en 1 o también 3 en 1. La producción tiene lugar de cualquier manera conocida para el experto, estando presentes en una forma de realización preferida las mezclas según la invención como combinación y mezclándose preferiblemente con las otras sustancias contenidas en cualquier secuencia. Pero también es posible mezclar los tensioactivos de tipo a) y b) individualmente con las otras sustancias contenidas y, por ejemplo, comprimir o granular entonces esta mezcla para dar el producto acabado.

Ejemplos

Producción de los compuestos tensioactivos

A continuación se describen procedimientos para la producción de los compuestos tensioactivos según la invención según las fórmulas generales (Ia) o (Ib):

1. Producción de un éter según la fórmula (Ia):

Precursor etoxilato: Se colocan previamente 1 mol de 1,2-dodecanodiol y 0,06 moles de KOH como disolución al 45% en un autoclave con agitación bajo nitrógeno. A continuación se evacua durante 30 min. a 120°C. Entonces se retira el vacío con nitrógeno y se calienta hasta 160-180°C. A 160°C comienza la adición de 40 moles de óxido de etileno a una presión máxima de 5 bar. Tras finalizar la reacción se enfría hasta 120°C y se evacua durante 30 min. Para un almacenamiento posterior se neutraliza el producto tras el enfriamiento (preferiblemente con ácido láctico o ácido acético). Para la reacción adicional no se neutraliza. Se mezcla el precursor bajo nitrógeno con 0,05 moles adicionales de KOH y se calienta hasta 160-180°C. Entonces se añaden gota a gota 2 moles de 1,2-epoxihexadecano en el plazo de 1 hora y se agita posteriormente durante 2 horas a 180°C. A continuación se enfría hasta 60°C y se neutraliza (preferiblemente con ácido láctico o ácido acético).

2. Producción de un acetato según (Ib):

Precursor etoxilato de alcohol graso: Se colocan previamente 1 mol de decanol y 0,03 moles de KOH como disolución al 45% en un autoclave con agitación bajo nitrógeno. A continuación se evacua durante 30 min. a 120°C. Entonces se retira el vacío con nitrógeno y se calienta hasta 160-180°C. A 160°C comienza la adición de 9 moles de óxido de etileno a una presión máxima de 5 bar. Tras finalizar la reacción se enfría hasta 120°C y se evacua durante 30 min. Para un almacenamiento o una reutilización posterior se neutraliza el producto tras el enfriamiento (preferiblemente con ácido láctico o ácido acético).

3. Producción de un acetal asimétrico según (Ib):

El etoxilato de alcohol graso producido de manera correspondiente a 1. se hace reaccionar con di-butilglicolformal en exceso en presencia de un catalizador ácido, preferiblemente ácido metanosulfónico. Para esto se colocan previamente etoxilato de alcohol graso y di-butilglicolformal en una razón molar de aproximadamente 1,1 moles:1,7 moles y se aumentan con 6 g ácido metanosulfónico lentamente hasta 180°C a una presión de aproximadamente 5 mbar. A una temperatura de vapor de aproximadamente 121-137°C se destila butilglicol y el formal en exceso. A continuación se enfría el producto hasta 50-70°C y se neutraliza mediante la adición de NaOH.

4. Producción de un acetal simétrico según (Ib):

Se colocan previamente 1 mol de etoxilato de alcohol graso según 3) y 0,5 moles de di-butilglicolformal bajo nitrógeno y se mezclan con 0,02 moles de ácido sulfúrico. A una temperatura de líquido de 97-152°C y 5 mbar se eliminan mediante destilación el butilglicol y los restos del formal. A continuación se neutraliza con NaOH u otra base.

Estudio de aplicación técnica

5 Se produjeron tres mezclas (1:1 p/p) de compuestos según las fórmulas generales (Ia) y (Ib) con un hidroxiéter mixto propoxilado según la fórmula general (III). Como tensioactivos del grupo a) se usaron: alquildiol C10-40 EO di-2-hidroxihexadecil éter para la mezcla A; butilglicol-alcohol isotridecílico-9 EO-formal para la mezcla B; di-alquilo C8/C10-11 EO-formal para la mezcla C. Como hidroxiéter mixto de tipo b2) se utilizó en cada caso un alquilo C8/C10-1 EO-22 EO-hidroxi-alquil C10 éter.

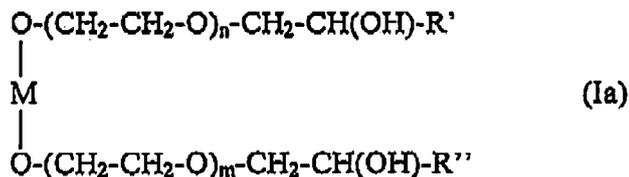
10 Estas mezclas 1:1 según la invención A a C se incorporaron (en un 8% en peso, con respecto al producto lavavajillas) en una formulación habitual en el comercio para un producto sólido para el lavado automático de la vajilla. La evaluación del poder de secado tuvo lugar mediante recuento de las gotas aún adheridas al artículo a lavar tras el proceso de lavado. A este respecto se lavan los vasos, los cubiertos, los platos de plástico así como de porcelana en condiciones definidas (agua con 21°dH (grados de dureza alemana), 50 g de suciedad convencional) en un lavavajillas doméstico. Tras finalizar el programa de lavado se evalúa el artículo a lavar en condiciones de iluminación definidas para determinar el número de gotas.

15 Los resultados tuvieron lugar mediante la comparación de las gotas de agua que quedaban sobre la superficie de plástico tras pasar por el procedimiento de lavado. La formulación convencional se compone de un 2% en peso de un alquilo C8/C10-1 EO-22 EO-hidroxi-alquil C10 éter, un 1% en peso de un polímero, un 7% en peso de silicato de sodio, un 52% en peso de trifosfato de sodio, un 2,5% en peso de TAED, un 27,5% en peso de carbonato de sodio y un 8% en peso de percarbonato de sodio.

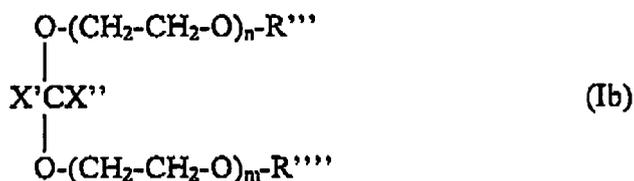
20 En comparación con el patrón, los productos que contenían las mezclas A a C mostraron una reducción del número de gotas sobre plástico de 1 a 3.

REIVINDICACIONES

1. Mezclas que contienen al menos dos sustancias tensioactivas diferentes de los grupos a) y b), seleccionándose el compuesto tensioactivo a) de compuestos de fórmula general (Ia)



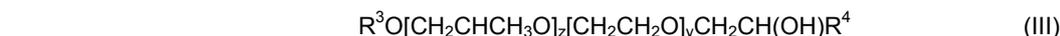
- 5 en la que M representa un resto CH_2-CH_2 o $\text{CHR}-\text{CH}_2$, R, R' o R'' representan independientemente entre sí restos alquilo o alquenilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, con de 6 a 22 átomos de C, y los índices n y m pueden adoptar independientemente entre sí valores de entre 1 y 40, y/o de fórmula general (Ib)



- 10 en la que R''' y R'''' representan independientemente entre sí restos alquilo o alquenilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, con de 4 a 22 átomos de C, y los índices n y m pueden adoptar independientemente entre sí valores de entre 1 y 40, X' y X'' representan independientemente entre sí H o representan restos alquilo o alquenilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, con de 1 a 18 átomos de C y los compuestos del tipo b) siguen la fórmula general (II)



- en la que R¹ significa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 4 a 22 átomos de carbono, o representa un resto R²-CH(OH)CH₂, representando R² un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 8 a 16 átomos de carbono, representando x un número de desde 20 hasta 80, preferiblemente desde 40 hasta 80, y representando M un átomo de hidrógeno o un resto alquilo saturado con de 1 a 18 átomos de carbono y/o la fórmula general (III)



en la que R³ representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 8 a 22 átomos de carbono, R⁴ representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con de 8 a 16 átomos de carbono, y representa un número de desde 10 hasta 35, z significa cero o debe ser un número de desde 1 hasta 5.

- 25 2. Mezclas según la reivindicación 1, caracterizadas porque contienen sólo un compuesto tensioactivo a) en combinación con sólo un compuesto tensioactivo b).
- 30 3. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque en la fórmula (Ia) R, R' y R'' representan en cada caso un resto alquilo lineal, saturado, representando R un resto alquilo con de 8 a 16, R' y R'' independientemente entre sí un resto alquilo con de 10 a 16 átomos de C y adoptando n y m independientemente entre sí un valor de desde 20 hasta 30.
- 35 4. Mezclas según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque en la fórmula (Ib) los restos R''' o R'''' representan independientemente entre sí restos alquilo saturados con de 4 a 14 átomos de C, y los índices n y m adoptan independientemente entre sí valores de desde 1 hasta 15 y en particular desde 1 hasta 12.
5. Mezclas según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque en la fórmula (II) el índice x significa un número de desde 40 hasta 70, preferiblemente de 40 a 60 y en particular desde 40 hasta 50.
6. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque en la fórmula (III) el índice y representa un número de desde 20 hasta 30, preferiblemente desde 20 hasta 25.
7. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque los compuestos tensioactivos de tipo a) y b)

se encuentran conjuntamente en una razón en peso de desde 5:1 hasta 1:5, en particular desde 3:1 hasta 1:3 y de manera especialmente preferible de 1:1.

- 5 8. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque contiene como compuesto tensioactivo de tipo b1) un compuesto según la fórmula general (II), en la que R^1 representa un resto alquilo y/o alqueno con de 8 a 10 átomos de carbono y R^2 representa un resto alquilo o alqueno con de 8 a 10 átomos de carbono y x significa un número de desde 40 hasta 50.
- 10 9. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque contiene como compuesto tensioactivo de tipo b2) un compuesto según la fórmula general (III), en la que R^3 representa un resto alquilo y/o alqueno con de 11 a 18 átomos de carbono y R^4 representa un resto alquilo o alqueno con de 8 a 10 átomos de carbono e y significa un número de desde 20 hasta 35.
- 10 10. Mezcla según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque contiene como compuesto tensioactivo de tipo b2) un compuesto según la fórmula general (III), en la que R^3 representa un resto alquilo y/o alqueno con de 8 a 12 átomos de carbono y R^4 representa un resto alquilo o alqueno con de 8 a 10 átomos de carbono e y significa un número de desde 20 hasta 35 y z significa un número de desde 1 hasta 3.
- 15 11. Uso de mezclas según las reivindicaciones 1 a 10 en detergentes y productos de limpieza, preferiblemente en productos de limpieza para superficies duras y en particular en productos de limpieza para el lavado automático de la vajilla.
12. Uso según la reivindicación 11, caracterizado porque se usan las mezclas en cantidades de desde el 0,1 hasta el 15% en peso, preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso en los productos de limpieza.
- 20 13. Uso de mezclas según las reivindicaciones 1 a 10, para mejorar el poder de secado de productos de limpieza, preferiblemente de productos lavavajillas.
14. Producto de limpieza que contiene del 0,1 al 15% en peso de mezclas según las reivindicaciones 1 a 10 así como tensioactivos no iónicos, aniónicos y/o catiónicos adicionales, así como dado el caso adyuvantes, enzimas, abrillantadores y/o sustancias auxiliares y aditivos adicionales.