

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 872**

51 Int. Cl.:
C11D 1/72 (2006.01)
C11D 1/825 (2006.01)
C11D 1/83 (2006.01)
C11D 1/66 (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01)
C11D 1/722 (2006.01)
C11D 1/75 (2006.01)
C11D 1/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02719749 .0**
96 Fecha de presentación: **01.02.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1356014**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2003**

54 Título: **HIDROXIÉTERES MIXTOS CON ALTO GRADO DE ETOXILACIÓN COMO ANTIESPUMANTES.**

30 Prioridad:
01.02.2001 DE 10104386
13.03.2001 DE 10111838
23.03.2001 DE 10114172
30.03.2001 DE 10116020

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.02.2012

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

72 Inventor/es:
SCHMID, Karl, Heinz;
STANISLOWSKI, Detlev y
RATHS, Hans-Christian

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

ES 2 373 872 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

Hidroxiéteres mixtos con alto grado de etoxilación como antiespumantes

Campo de la invención

5 La presente invención hace referencia al empleo de hidroxiéteres mixtos altamente etoxilados, como antiespumantes en agentes para el lavado, para el enjuague y detergentes.

Estado de la técnica

10 En el uso, los agentes que se encuentran en el sector doméstico y profesional para el enjuague y limpieza de superficies duras, no textiles deberían usualmente desarrollar un volumen muy pequeño de espuma, el cual dentro de unos pocos minutos debería disminuir nuevamente de modo significativo. Los agentes de este tipo son conocidos y establecidos en el mercado desde hace tiempo. En ello, esencialmente son soluciones acuosas surfactantes de diferente tipo con o sin adición de amplificadores del poder de lavado, promotores de disolución (hidrotropos) o agentes disolventes. Para evidenciar la eficacia, por parte del usuario al comienzo del lavado es deseable concretamente una cierta producción de espuma de la solución de aplicación, sin embargo la espuma debería caer rápidamente, con ello una vez limpiadas las superficies no tendrían que ser secadas con trapo. Con este propósito 15 los agentes del tipo mencionado son desplazados comúnmente por surfactantes no iónicos de bajo nivel de producción de espuma.

20 De modo particular, en las vajillas enjuagadas mecánicamente se establecen hoy exigencias tan altas como para las vajillas enjuagadas manualmente. De este modo entonces se evalúa como imperfecta una vajilla a la cual se le han lavado completamente los residuos de comida, cuando después del enjuague mecánico de la vajilla aún exhibe manchas blancuzcas originadas en la dureza del agua u otras sales minerales, las cuales por falta de agente humectante provienen de gotas de agua que se han secado.

25 Para obtener vajillas sin manchas y limpias se emplean abrillantadores. La adición de abrillantadores líquidos o sólidos, que pueden ser añadidos por separado o que pueden estar ya presentes en la forma de uso lista para el usuario, junto con el agente limpiador y/o la sal regeneradora ("2 en 1", "3 en 1", por ejemplo en forma de tabletas o en polvo) procura que el agua escurra del modo más completo posible del material que se está enjugando, de modo que al final del programa de enjuague las diferentes superficies están libres de residuos y brillantes.

Los abrillantadores disponibles en el mercado representan mezclas por ejemplo de surfactantes no iónicos, promotores de disolución, ácidos orgánicos y ayudas de disolución, agua así como dado el caso agentes conservantes y sustancias aromatizantes.

30 El objeto de los surfactantes en estos agentes consiste en influir en la tensión superficial del agua de modo que pueda escurrir del material para enjuagar, en una película asociada tan delgada como sea posible de modo que en el subsiguiente procedimiento de secado no permanezcan gotas de agua, rayas o películas (denominado efecto humectante o bien comportamiento humectante).

35 Por eso los surfactantes en los abrillantadores tienen que amortiguar también la espuma que se presenta en las máquinas de lavado de vajillas por de los residuos de comida. Puesto que el abrillantador contiene usualmente ácidos para un mejoramiento del efecto de secado brillante, los surfactantes empleados tienen que ser adicionalmente relativamente no susceptibles a la hidrólisis frente a los ácidos.

40 Los abrillantadores son empleados tanto en el ámbito doméstico como también en el industrial. En las lavadoras domésticas de vajillas se dosifica el abrillantador usualmente después del procedimiento de lavado previo y limpieza, justamente a 40 °C – 65 °C. Las máquinas de lavado industrial de vajillas trabajan con solo un licor de limpieza, el cual se renueva solamente mediante adición de la solución de abrillantador del procedimiento de lavado precedente. Por consiguiente, durante el programa total de lavado no tiene lugar ningún intercambio total del agua. De allí que el abrillantador tiene que actuar como atenuador de la espuma, ser estable a la temperatura ante un fuerte descenso de la temperatura de máximo 85-35 °C y además ser notablemente estable frente a los álcalis y el cloro activo.

45 En el escrito alemán de divulgación DE 19738866 se describen mezclas surfactantes de hidroxiéteres mixtos y surfactantes no iónicos como polietilenglicol de alcohol graso/polipropilenglicol éter, dado el caso bloqueado por grupos terminales, que exhiben un buen comportamiento de producción de espuma y en el abrillantador muestran efecto de abrillatado sobresaliente. Del escrito alemán de divulgación DT 2432757 se sabe que los hidroxiéteres mixtos son empleados como agentes amortiguadores de la espuma en agentes para el lavado, enjuague y 50 detergentes.

Es objeto de la presente invención poner a disposición detergentes, agentes de lavado y agentes de enjuague que mostraran simultáneamente un buen comportamiento del producción de espuma y limpieza, en particular un buen comportamiento de escurrido, es decir el mejoramiento del comportamiento de humectación sobre superficies plásticas así como una elevada tolerancia con el material, en particular con plásticos. Además debería producir formulaciones sólidas simplificadas de detergente.

El objeto fue solucionado en que se emplean surfactantes elegidos del tipo hidroxiéteres mixtos.

Descripción de la invención

Empleo de hidroxiéteres mixtos según la fórmula (I)



10 en la cual R¹ representa un radical alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono, R² representa un radical alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono, x representa 40 a 80, como antiespumante en agentes de limpieza, detergentes y agentes de enjuague, en particular en detergentes para lavado mecánico de vajillas y/o abrillantadores.

Hidroxiéteres mixtos

15 Los hidroxiéteres mixtos son conocidos de la literatura y son descritos por ejemplo en inscripción alemana DE 19738866.

Ellos son producidos mediante reacción de 1,2-epoxialcanos (R²CHOCH₂), donde R² representa un radical alquilo y/o alquenilo con 2 a 22, en particular 6 a 16 átomos de carbono, con alcoholes alcoxilados.

20 En el sentido de la invención se prefieren aquellos hidroxiéteres mixtos, que se derivan de alcoxilatos de alcoholes monovalentes de la fórmula R¹-OH con 4 a 18 átomos de carbono, donde R¹ representa un radical alquilo alifático, saturado, de cadena recta o ramificada, en particular con 6 a 16 átomos de carbono.

25 Son ejemplos de alcoholes adecuados de cadena recta butanol-1, capronalcohol, onantalcohol, caprilalcohol, pelargon, caprinalcohol, undecanol- 1, laurilalcohol, tridecanol-1, miristilalcohol, pentadecanol-1, palmitilalcohol, heptadecanol-1, estearilalcohol, nonadecanol-1, araquidilalcohol, heneicosanol-1, behenilalcohol así como sus mezclas técnicas, como pueden surgir por ejemplo en la hidrogenación a alta presión de metilésteres técnicos a base de grasas y aceites. Son ejemplos de alcoholes ramificados los denominados oxoalcoholes, que usualmente portan como ramificaciones 2 a 4 grupos metilo y son fabricados según el proceso oxo, y los denominados alcoholes Guerbet, que están ramificados en la posición 2 con un grupo alquilo. Son alcoholes Guerbet adecuados 2-etilhexanol, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol y/o 2-octildodecanol.

30 Los alcoholes son empleados en forma de su alcoxilato, los cuales son producidos mediante reacción de los alcoholes con óxido de etileno, de la forma conocida.

Preferiblemente se emplean alcoxilatos de alcoholes, que surgen de la reacción con 40 a 80 mol de óxido de etileno. Se prefieren en particular los hidroxiéteres mixtos con 40 a 60 unidades de óxido de etileno.

35 En el sentido de la invención se emplean preferiblemente aquellos hidroxiéteres mixtos, que se derivan de etoxilatos de alcoholes monovalentes de la fórmula R¹-OH con 6 a 18 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 16 y en particular 8 a 10 átomos de carbono, donde R¹ representa un radical alquilo y x representa 40 a 60.

Se prefiere muy particularmente el empleo de hidroxiéteres mixtos de la fórmula (I), donde R¹ representa un radical alquilo con 8 a 10 átomos de carbono, en particular a base de un alcohol graso nativo, R² representa un radical alquilo con 10 átomos de carbono, en particular representa un radical alquilo lineal y x representa 40 a 60.

40 Oligoglicósidos de alquilo y/o alquenilo

En otra forma de operar, los agentes acordes con la invención contienen oligoglicósidos de alquilo y/o alquenilo de la fórmula (II).



donde R^5 representa un radical alquilo y/o alqueniilo con 4 a 22 átomos de carbono, G representa un radical azúcar con 5 o 6 átomos de carbono y p representan números de 1 a 10.

Ellos pueden ser producidos según los métodos respectivos de la química orgánica preparativa. Para representantes de la amplia literatura, se remite aquí al resumen de Biermann et al. en *Starch/Stärke* 45, 281 (1993), B.Salka en *Cosm.Toil.* 108, 89 (1993) así como J.Kahre et al. en *SÖFW-Journal Heft* 8, 598 (1995).

Los alquil- y/o alqueniloligoglicósidos pueden derivarse de aldosas o bien por cetosas con 5 o 6 átomos de carbono, preferiblemente de glucosa. Los alquil- y/o alqueniloligoglicósidos preferidos son con ello alquil- y/o alqueniloligoglicósidos.

El radical alquilo R^5 puede derivarse de alcoholes primarios saturados. Son ejemplos típicos butanol-1, capronalcohol, onantalcohol, caprilalcohol, pelargonalcohol, caprinalcohol, undecanol-1, laurilalcohol, tridecanol-1, miristilalcohol, pentadecanol-1, cetilalcohol, palmitilalcohol, heptadecanol-1, estearilalcohol, isoestearilalcohol, nonadecanol-1, araquidilalcohol, heneicosanol-1, y behenilalcohol así como sus mezclas técnicas, como pueden obtenerse por ejemplo la hidrogenación de metilésteres técnicos de ácidos grasos o en el curso de la hidrogenación de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen'schen.

El radical alqueniilo R^5 puede derivarse de alcoholes primarios insaturados. Son ejemplos típicos de alcoholes insaturados undecen-1-ol, oleilalcohol, elaidilalcohol, ricinolalcohol, linoleilalcohol, linolenilalcohol, gadoleilalcohol, araquidonalcohol, erucilalcohol, brasidilalcohol, palmoleilalcohol, petroselinilalcohol, araquilalcohol, así como sus mezclas técnicas que pueden ser obtenidas como se describe arriba.

Se prefieren los radicales alquilo o bien alqueniilo R^5 , que se derivan de alcoholes primarios con 6 a 16 átomos de carbono.

Son en particular adecuados los alquiloligoglicósidos de longitud de cadena C_8-C_{10} , que surgen como preliminar en la separación por destilación de alcoholes grasos técnicos de coco C_8-C_{18} y que pueden estar contaminados con una fracción inferior a 6 % en peso de alcohol C_{12} así como alquiloligoglicósidos a base de oxoalcoholes técnicos $C_{9/11}$. El radical alquilo o bien alqueniilo R^5 puede derivarse además también de alcoholes primarios con 12 a 14 átomos de carbono.

El número índice p en la fórmula general (II) indica el grado de oligomerización (DP), es decir la distribución de mono- y oligoglicósidos y representa un número entre 1 y 10. Mientras que en un compuesto dado, p tiene que ser siempre un número entero y aquí puede adoptar en particular los valores $p = 1$ a 3, para un determinado alquiloligoglicósido el valor p es una magnitud matemática determinada analíticamente, que representa usualmente un número fraccionario.

Se emplean preferiblemente alquil y/o alqueniloligoglicósidos con un grado promedio de oligomerización p de 1,1 a 2,0. Desde el punto de vista de la aplicación técnica se prefieren aquellos alquil y/o alqueniloligoglicósidos, cuyo grado de oligomerización es inferior a 2,0 y en particular está entre 1,2 y 1,7.

Preferiblemente se emplean los alquilo y/o alqueniloligoglicósidos de la fórmula (II), donde p representa números de 1 a 3 y R^5 representa un radical alquilo con 6 a 16 átomos de carbono.

En una forma preferida de operar los agentes acordes con la invención contienen 0,01 a 25 % en peso, preferiblemente 0,025 a 20 % en peso y en particular 0,1 a 15 % en peso de hidroxiteres mixtos de la fórmula (I) calculado como sustancia activa, referido al agente. Se define sustancia activa como la masa de surfactante (calculado como sustancia pura hasta 100%), que está presente en el agente.

En una forma preferida de operar los agentes acordes con la invención contienen 0,01 a 30 % en peso, preferiblemente 0,1 a 20 % en peso y en particular 0,2 a 15 % en peso de alquil y/o alqueniloligoglicósidos de la fórmula (II) calculado como sustancia activa, referido al agente.

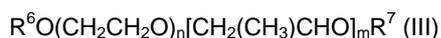
Surfactantes no iónicos

Los agentes acordes con la invención pueden contener otros surfactantes no iónicos. Son ejemplos típicos de surfactantes no iónicos los alcoxilatos de alcanoles, alcoxilatos de alcanoles sin grupos OH libres bloqueados con grupos terminales, alquilésteres alcoxilados de ácido graso pequeño, aminóxidos, alquilfenolpoliglicoléteres, poliglicolésteres de ácidos grasos, poliglicoléteres de amidas grasas, poliglicoléteres de aminas grasas, triglicéridos alcoxilados, éteres mixtos o bien de fórmula mixta, N-alquilglucamidas de ácidos grasos, hidrolizados de proteína (en particular productos vegetales a base de trigo), ésteres de poliolácidos grasos, ésteres de azúcar, sorbitanésteres y polisorbatos. En tanto los surfactante no iónicos contengan cadenas de poliglicoléter, éstos pueden exhibir una

convencional, aunque preferiblemente una distribución homóloga estrecha. Preferiblemente los otros surfactantes no iónicos son elegidos de entre el grupo formado de alcoxilatos de alcoholes, en particular polietilenglicoles de alcohol graso/polipropilenglicoléter (FAEO/PO) de la fórmula (III) o bien polipropilenglicoles de alcohol graso/polietilenglicoléter (FAPO/EO) de la forma (IV), alcoxilatos de alcoholes bloqueados por grupos terminales, en particular polietilenglicoles de alcohol graso/polipropilenglicoléter bloqueados por grupos terminales o bien polipropilenglicoles de alcohol graso/polietilenglicoléter bloqueados por grupos terminales y alquilésteres pequeños de ácidos grasos y aminóxidos.

Polietilenglicoles de alcoholes grasos/polipropilenglicoléteres

En una forma preferida de operar se emplean polietilenglicoles de alcoholes grasos/polipropilenglicoléteres de la fórmula (III), los cuales dado el caso están bloqueados por grupos terminales,



en la cual R^6 representa un radical alquilo y/o alqueno con 8 a 22 átomos de C, R^7 representa H o un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C, n representa un número de 1 a 40, preferiblemente 1 a 30, en particular 1 a 15, y m representa 0 o un número de 1 a 10.

Polipropilenglicoles de alcohol graso/polietilenglicoléteres

Así mismo son adecuados los polipropilenglicoles de alcohol graso/polietilenglicoléteres de la fórmula (IV), los cuales dado el caso están bloqueados por grupos terminales,



en la cual R^8 representa un radical alquilo y/o alqueno con 8 a 22 átomos de C, R^9 representa H o un radical alquilo con 1 a 8 átomos de C, q representa un número de 1 a 5 y r representa un número de 0 a 15.

En una forma preferida de operar, de modo correspondiente los agentes acordes con la invención contienen polietilenglicoles de alcohol graso/polipropilenglicoléteres de la fórmula (III), en la cual R^6 representa un radical alquilo alifático, saturado, de cadena recta o ramificada con 8 a 16 átomos de C, n representa un número de 1 a 10, y m representa 0 y R^7 representa hidrógeno. Con ello, son aquí productos de adición de 1 a 10 mol de óxido de etileno sobre alcoholes monofuncionales. Como alcoholes son adecuados los alcoholes arriba descritos como alcoholes grasos, oxoalcoholes y alcoholes Guerbet.

También son adecuados de tales alcoholetoxilatos aquellos que exhiben una distribución homóloga estrecha.

Otros representantes adecuados de representantes no bloqueados por grupos terminales son aquellos de la fórmula (III), en la cual R^6 representa un radical alquilo alifático, saturado, de cadena recta o ramificada con 8 a 16 átomos de C, n representa un número de 2 a 7, m representa un número de 3 a 7 y R^7 representa hidrógeno. Con ello, son aquí productos de adición de alcoholes monofuncionales alcoxilados del tipo ya descrito, primero con 2 a 7 mol de óxido de etileno y después con 3 a 7 mol de óxido de propileno.

Los compuestos bloqueados con grupos terminales de la fórmula (III) están bloqueados con un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de C (R^7). Tales compuestos son definidos frecuentemente en la literatura también como éteres mixtos. Son representantes adecuados los compuestos de la fórmula (III) bloqueados con grupos metilo, en los cuales R^6 representa un radical alquilo alifático, saturado, de cadena recta o ramificada con 8 a 16 átomos de C, n representa un número de 2 a 7, m representa un número de 3 a 7 y R^7 representa un grupo metilo. Tales compuestos pueden ser producidos fácilmente mediante reacción de los correspondientes polietilenglicoles de alcohol graso/polipropilenglicoléteres no bloqueados con grupos terminales, con cloruro de metilo en presencia de una base.

Son representantes adecuados de compuestos bloqueados por grupos alquilo aquellos de la fórmula (III), en los cuales R^6 representa un radical alquilo alifático, saturado, de cadena recta o ramificada con 8 a 16 átomos de C, n representa un número de 5 a 15, m representa 0 y R^7 representa un grupo alquilo con 4 a 8 átomos de C. Preferiblemente se lleva a cabo el bloqueo por grupos terminales con un grupo butilo de cadena recta o ramificada, en el cual se hace reaccionar el correspondiente polietilenglicoléter de alcohol graso con cloruro de n-butilo o con cloruro de tert. butilo en presencia de bases.

En lugar de los compuestos de la fórmula (III) o en mezcla con ellos, puede estar presentes así mismo polipropilenglicoles de alcohol graso/polietilenglicoléter de la fórmula (IV). Tales compuestos son descritos por ejemplo en el escrito alemán de manifestación DE-A1- 43 23 252. Son representantes particularmente preferidos de los compuestos de la fórmula (IV) aquellos en los cuales R^8 representa un radical alquilo alifático, saturado, de

cadena recta o ramificada con 8 a 16 átomos de C, q representa un número de 1 a 5, r representa un número de 1 a 6 y R⁹ representa hidrógeno. Con esto, son aquí productos de adición preferiblemente de 1 a 5 mol de óxido de propileno y de 1 a 6 mol de óxido de etileno sobre alcoholes monofuncionales, que ya habían sido descritos como adecuados en relación con los hidroxietéres mixtos.

5 Alquilésteres pequeños de ácidos grasos alcoxilados

Como ésteres alcoxilados de alquilo pequeño de ácidos grasos entran en consideración surfactantes de la fórmula (V),



10 en el cual R¹⁰CO representa un radical acilo lineal o ramificado, saturado y/o insaturado con 6 a 22 átomos de carbono, R¹¹ representa hidrógeno o metilo, R¹² representa radicales alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono y w representa números de 1 a 20. Son ejemplos típicos los productos formales de inserción de en promedio 1 a 20 y preferiblemente 5 a 10 mol de óxido de etileno y/u óxido de propileno en el metil-, etil-, propil-, isopropil-, butil- y tert.-butiléster de ácido caprónico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caprínico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmoleico, ácido esteárico, ácido isosteárico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido petrosélico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido elaeostearico, ácido araquínico, ácido gadoleínico, ácido behénico y ácido erúxico así como sus mezclas técnicas. Comúnmente, la fabricación de los productos ocurre mediante inserción de óxido de alquilenos en la unión de carboniléster en presencia de catalizadores especiales como por ejemplo hidrotalcita calcinada. Se prefieren particularmente los productos de reacción de en promedio 5 a 10 mol de óxido de etileno en la unión éster de metilésteres técnicos de ácido graso de coco.

15 Óxidos de amina

Como óxidos de amina pueden emplearse compuestos de la fórmula (VI) y/o (VII).



25 En la producción de los óxidos de amina de la fórmula B (VI) se parte de aminas grasas terciarias, las cuales exhiben por lo menos un radical alquilo largo, y se oxidan en presencia de peróxido de hidrógeno. En los óxidos de amina de la fórmula (VI) que entran en consideración en el sentido de la invención, R¹³ representa un radical alquilo lineal o ramificado con 6 a 22, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono, así como R¹⁴ y R¹⁵ independientemente uno de otro representan R¹³ o un radical alquilo dado el caso hidroxisustituido con 1 a 4 átomos de carbono. Preferiblemente se emplean los óxidos de amina de la fórmula (VI), en la cual R¹³ y R¹⁴ representan radicales alquilo de coco C_{12/14} o C_{12/18} y R¹⁵ significa un radical metilo o uno hidroxietilo. Así mismo se prefieren los óxidos de amina de la fórmula (VI), en los cuales R¹³ representa un radical alquilo de coco C_{12/14} o C_{12/18} y R¹⁴ y R¹⁵ tiene el significado de un radical metilo o hidroxietilo. Otros óxidos de amina adecuados son los alquilamido-aminóxidos de la fórmula (VII), donde el radical alquilamido R²³CONH surge mediante la reacción de ácidos carboxílicos lineales o ramificados, preferiblemente con 6 a 22, preferiblemente con 12 a 18 átomos de carbono, en particular de ácidos grasos C_{12/14} o C_{12/18} con aminas. En ello, R²⁴ representa un grupo alquilenos lineal o ramificado con 2 a 6, preferiblemente 2 a 4 átomos de carbono y R¹⁴ y R¹⁵ tienen el significado indicado en la fórmula (VI).

Los otros surfactantes no iónicos pueden estar presentes en los agentes acordes con la invención en cantidades de 0,1 a 15 % en peso, preferiblemente 0,5 a 10 % en peso, en particular 1 a 8 % en peso, calculados como sustancia activa referida al agente.

40 Según la presente invención, los agentes acordes con la invención pueden contener surfactantes aniónicos.

Surfactantes aniónicos

5 Son ejemplos típicos de surfactantes aniónicos los jabones, alquilbencenosulfonatos, alcansulfonatos secundarios, sulfonatos de olefinas, alquilétersulfonatos, sulfonatos de glicerinéter, α -metilestersulfonatos, ácidos sulfograsos, sulfatos de alquilo y/o alqueno, sulfatos de alquiléter, sulfatos de glicerinéter, sulfatos de hidroxietéres mixtos, sulfatos de monoglicerid(éter), sulfatos de amida grasa (éter), mono- y dialquilsulfosuccinatos, mono- y dialquilosulfosuccinatos, sulfotriglicéridos, jabones de amidas, éteres carboxílicos y sus sales, isotionatos de ácidos grasos, sarcosinatos de ácidos grasos, tauridas de ácidos grasos, N-acilaminoácidos como por ejemplo acillactilatos, aciltartratos, acilglutamatos y acilaspartatos, sulfatos de alquiloligoglucósido, condensados de proteína-ácido graso (en particular productos vegetales a base de trigo) y fosfatos de alquil(éter). En tanto los surfactantes aniónicos contengan cadenas de poliglicoléter, éstos pueden exhibir sin embargo preferiblemente una distribución homóloga convencional estrecha.

Preferiblemente los surfactantes aniónicos son elegidos de entre el grupo formado por sulfatos de alquilo y/o alqueno, alquilétersulfatos, alquilbencenosulfonatos, monoglicérid(éter)sulfatos y alcanosulfonatos, en particular sulfatos de alcohol graso, sulfatos de éter alcohol graso, alcanosulfonatos secundarios y alquilbencenosulfonatos lineales.

15 Sulfatos de alquilo y/o alqueno

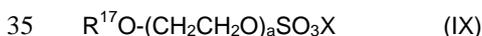
Entre los sulfatos de alquilo y/o alqueno, que son definidos frecuentemente como sulfatos de alcohol graso, se entienden los productos de sulfatación de alcoholes primarios, que siguen la fórmula (VIII),



20 en la cual R^{16} representa un radical alquilo y/o alqueno lineal o ramificado, alifático con 6 a 22, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono y X representa un metal alcalino y/o alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio. Son ejemplos típicos de sulfatos de alquilo que pueden encontrar aplicación en el sentido de la invención, los productos de sulfatación de capronalcohol, caprilalcohol, caprinalcohol, 2-etilhexilalcohol, laurilalcohol, miristilalcohol, cetilalcohol, palmoleilalcohol, estearilalcohol, isostearilalcohol, oleilalcohol, elaidilalcohol, petroselinilalcohol, araquilalcohol, gadoleilalcohol, behenilalcohol y erucilalcohol así como sus mezclas técnicas, que pueden ser obtenidas mediante hidrogenación a alta presión de fracciones técnicas de metiléster o aldehídos de la oxosíntesis de Roelenschen. Los productos de sulfatación pueden ser empleados preferiblemente en forma de sus sales alcalinas y en particular de sus sales de sodio. Se prefieren particularmente los sulfatos de alquilo a base de alcoholes de grasa de sebo de $C_{16/18}$ o bien alcoholes grasos vegetales de una distribución de cadena C comparable en forma de su sal de sodio.

30 Sulfatos de alquiléter

Los sulfatos de alquiléter ("étersulfatos") representan surfactantes aniónicos conocidos, que pueden ser producidos a escala industrial mediante sulfatación con SO_3 o ácido clorosulfónico (CSA) de poliglicoléteres de alcohol graso o poliglicoléteres de oxoalcohol y subsiguiente neutralización. En el sentido de la invención entran en consideración los étersulfatos que siguen la fórmula (IX),



40 en la cual R^{17} representa un radical alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 6 a 22 átomos de carbono, a representa números de 1 a 10 y X representa un metal alcalino y/o alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio. Son ejemplos típicos los sulfatos de productos de adición de en promedio 1 a 10 y en particular 2 a 5 mol de óxido de etileno sobre capronalcohol, caprilalcohol, 2-etilhexilalcohol, caprinalcohol, laurilalcohol, isotridecilalcohol, miristilalcohol, cetilalcohol, palmoleilalcohol, estearilalcohol, isostearilalcohol, oleilalcohol, elaidilalcohol, petroselinilalcohol, araquilalcohol, gadoleilalcohol, behenilalcohol, erucilalcohol y brasidilalcohol así como sus mezclas técnicas en forma de sus sales de sodio y/o magnesio. En ello, los étersulfatos pueden exhibir tanto una distribución homóloga convencional como también una distribución homóloga estrecha. Se prefieren particularmente el empleo de étersulfatos a base de productos de adición de en promedio 2 a 3 moles de óxido de etileno sobre fracciones técnicas de alcoholes grasos de coco $C_{12/14}$ o bien $C_{12/18}$ en forma de sus sales de sodio y/o magnesio.

Alquilbencenosulfonatos

Los alquilbencenosulfonatos siguen preferiblemente la fórmula (X),



en la cual R¹⁸ representa un radical alquilo ramificado, sin embargo preferiblemente lineal con 10 a 18 átomos de carbono, Ph representa un radical fenilo y X representa metal alcalino y/o alcalinotérreo, amonio, alquilamonio, alcanolamonio o glucamonio. Se emplean preferiblemente los dodecilbencenosulfonatos, tetradecilbencenosulfonatos, hexadecilbencenosulfonatos así como sus mezclas técnicas en forma de las sales de sodio.

Monoglicérid(éter)sulfatos

Los sulfatos de monoglicérido y étersulfatos de monoglicérido representan surfactantes aniónicos conocidos, los cuales pueden ser obtenidos mediante los respectivos métodos de química orgánica preparativa. Para su producción se parte comúnmente de triglicéridos, los cuales dado el caso son transesterificados después de la etoxilación hasta los monoglicéridos y a continuación son sulfatados y neutralizados. Igualmente es posible hacer reaccionar los glicéridos parciales con agentes sulfatantes adecuados, preferiblemente de trióxido de azufre gaseoso o ácido clorosulfónico [ver EP 0561825 B1, EP 0561999 B1 (Henkel)]. En caso de desearse, las sustancias neutralizadas pueden ser sometidas a una ultrafiltración, para reducir el contenido de electrolitos a un grado deseado [DE 4204700 A1 (Henkel)]. Por ejemplo, se publican vistazos sobre la química de los sulfatos de monoglicérido en A. K. Biswas et al. en J.Am.Oil.Chem.Soc. 37, 171 (1960) y F. U. Ahmed J.Am.Oil.Chem.Soc. 67, 8 (1990). Los sulfatos de monoglicérid(éter) que van a ser empleados en el sentido de la invención siguen la fórmula (XI),



en la cual R¹⁹CO representa un radical acilo lineal o ramificado con 6 a 22 átomos de carbono, c, d y e representan en suma 0 a números de 1 a 30, preferiblemente 2 a 10, y X representa un metal alcalino o alcalinotérreo. En el sentido de la invención, son ejemplos típicos de sulfatos de monoglicérid(éter) adecuados los productos de reacción del monoglicérido de ácido láurico, monoglicérido de ácido graso de coco, monoglicérido de ácido palmítico, monoglicérido de ácido esteárico, monoglicérido de ácido oleico y monoglicérido de ácido graso de sebo así como sus productos de adición de óxido de etileno con trióxido de azufre o ácido clorosulfónico en forma de sus sales de sodio. Preferiblemente se emplean sulfatos de monoglicérido de la fórmula (XI) en la cual R¹⁹CO representa un radical acilo con 8 a 18 átomos de carbono.

Alcanosulfonatos

Se entiende por alcanosulfonatos los compuestos de la fórmula (XII).



R²⁰ y R²¹ representan radical alquilo, donde R²⁰ y R²¹ no deberían tener juntos más de 50 átomos de carbono.

De modo adecuado los agentes pueden contener 0,1 a 20 % en peso, preferiblemente 0,25 a 15 % en peso, en particular 0,4 a 10 % en peso de surfactante aniónico, calculado como sustancia activa referida al agente. El residuo faltante hasta 100 % en peso puede representar sustancias auxiliares y aditivos así como agua.

Los agentes acordes con la invención pueden contener como ingredientes o bien sustancias auxiliares y aditivos comunes, promotores de disolución, cumolsulfonato, etanol, isopropilalcohol, etilenglicol, propilenglicol, butilglicol, dietilenglicol, propilenglicolmonobutyleter, polietilen o bien polipropilenglicoléter con masas molares de 600 a 1 500 000, preferiblemente con una masa molar de 400 000 a 800 000, o en particular butildiglicol. Además pueden estar presentes sustancias abrasivas como harina de cuarzo o de madera o cuerpos de ficción de polietileno.

En muchos casos es deseable un efecto bactericida adicional, por lo que la gente puede contener surfactantes catiónicos o biocidas, por ejemplo glucoprotamina.

Son agentes de relleno adecuados las zeolitas, silicatos en placas, fosfatos así como ácido etilendiaminotetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido cítrico y sus sales, así como ácidos fosfónicos inorgánicos.

Entre los compuestos que sirven como peroxi-blanqueadores tiene particular importancia el tetrahidrato perborato de sodio y el monohidrato perborato de sodio. Otros agentes blanqueadores son por ejemplo peroxicarbonato, citrato perhidrato como sales de perácidos que liberan H_2O_2 de los perácidos como perbenzoatos, peroxifalatos o ácido diperoxidodecanodioico. Ellos son empleados comúnmente en cantidades de 0,1 a 40 % en peso. Se prefiere el empleo de monohidrato de perborato de sodio en cantidades de 10 a 20 % en peso y en particular de 10 a 15 % en peso.

Como enzimas entran en consideración aquellas de las clases de proteasas, lipasas, amilasas, celulasas o bien sus mezclas. Son particularmente bien adecuados los principios activos obtenidos enzimáticamente de cepas de bacterias u hongos, como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* y *Streptomyces griseus*. Se emplean preferiblemente proteasas del tipo de la subtilisina y en particular proteasas, que son obtenidas de *Bacillus lentes*. Su fracción puede ser de aproximadamente 0,1 a 6, preferiblemente 0,2 a 2 % en peso. Las enzimas pueden adsorberse en sustancias de soporte o están incorporadas en sustancias envoltivas, para protegerlas contra la degradación prematura.

Adicionalmente a los alcoholes mono y polifuncionales y fosfonatos, los agentes pueden contener otros estabilizadores de enzimas. Por ejemplo puede emplearse 0,5 a 1 % en peso de formiato de sodio. También es posible el empleo de proteasas, las cuales son estabilizadas con sales solubles de calcio y un contenido de calcio de preferiblemente aproximadamente 1,2 % en peso, referido a la enzima. Sin embargo es particularmente ventajoso el uso de compuestos de boro, por ejemplo de ácido bórico, óxido de boro, bórax y otros boratos de metales alcalinos como las sales del ácido orto bórico (H_3BO_3), del ácido metabórico (HBO_2) y del ácido pirobórico (ácido tetrabórico $H_2B_4O_7$).

En el empleo de métodos mecánicos de lavado puede ser ventajoso añadir inhibidores comunes de producción de espuma a los agentes. Los inhibidores adecuados de producción de espuma contienen por ejemplo polisiloxanos orgánicos conocidos y/o parafinas ó ceras. Además pueden estar presentes reguladores de espuma como por ejemplo jabones, ácidos grasos, en particular ácidos grasos de coco y ácidos grasos de pepa de Palma.

Como agentes espesantes pueden emplearse por ejemplo aceite de ricino endurecido, sales de ácidos grasos de cadena larga, preferiblemente en cantidades de 0 a 5 % en peso y en particular en cantidades de 0,5 a 2 % en peso, por ejemplo estearato de sodio, potasio, aluminio, magnesio y titanio o las sales de sodio y/o potasio del ácido behénico, así como otros compuestos poliméricos. A los últimos pertenecen preferiblemente polivinilpirrolidona, uretanos y las sales de policarboxilatos poliméricos, por ejemplo poliácridatos homopoliméricos o copoliméricos, polimetacrilatos y en particular copolímeros del ácido acrílico con ácido maleico, preferiblemente aquellos de 50 a 100 % en peso de ácido maleico. La masa molecular relativa de los homopolímeros está en general entre 1000 y 100000, la de los copolímeros entre 2000 y 200000, preferiblemente entre 50000 a 120000, referido al ácido libre. En particular son adecuados también los poliácridatos solubles en agua, los cuales por ejemplo son entrecruzados con aproximadamente 1% de un polialiléter de sacarosa y los cuales poseen una masa molecular relativa superior a 1000000. Aquí son por ejemplo polímeros obtenibles bajo los nombres Carbopol® 940 y 941. Los poliácridatos entrelazados son empleados preferiblemente en cantidades no superiores 1 % en peso, particularmente preferido en cantidades de 0,2 a 0,7 % en peso.

En otra forma de operar se emplean en los agentes los hidroxiéteres mixtos, en particular se prefieren en aquellos para lavaplatos automáticos, los cuales contienen 0,1 a 15, preferiblemente 0,5 a 12 % en peso de surfactante y los cuales contienen hidroxiéteres mixtos de la fórmula (I), en particular aquellos con un grado de etoxilación $x = 40$ a 60, bloqueados con un epóxido con en total 12 átomos de carbono ($R^2=10$), generados a partir de un alcohol graso nativo con 8 a 10 átomos de carbono. Además, estos agentes contienen 5 a 90, preferiblemente 10 a 80 % en peso de un relleno, 0,1 a 6 % en peso de agentes enzimáticos limpiadores, de modo opcional 0,1 a 40, preferiblemente 0,5 a 30 % en peso de agente blanqueador y aditivos y sustancias auxiliares. Se entiende que % en peso es referido al agente.

Otro objeto de la presente invención es el empleo hidroxiéteres mixtos de la fórmula (I) en agentes de lavado, enjuague y detergentes, en particular para el enjuague y limpieza de superficies duras, preferiblemente en el ámbito doméstico, industrial e institucional. Es particularmente adecuado el uso en limpiadores de vajillas, abrillantadores, limpiadores de cuarto de baño, limpiadores de pisos, limpiadores según el concepto de ducha limpia (por ejemplo de cuartos de baño que son atomizados antes y después de la ducha sobre paredes y grifería, con lo cual el agua y residuos de jabón escurren mejor, y con ello se omite un secado con trapo), limpiadores de cabina (autos, aviones, barcos, motocicletas), limpiadores de ventanas y limpiadores para todo propósito. Las superficies duras son entre otras superficies de cerámica, superficies metálicas, superficies lacadas, superficie de plástico y superficies de vidrio, piedra, hormigón, porcelana y madera.

En particular se prefiere el empleo de los hidroxiéteres mixtos de la fórmula (I) para el mejoramiento del comportamiento de humectación en agentes de lavado, de enjuague y detergentes, preferiblemente sobre superficies duras, en particular en limpiadores mecánicos de vajillas y/o abrillantadores. Además se prefiere el empleo de hidroxiéteres mixtos de la fórmula (I) para el mejoramiento de la tolerancia del plástico en agentes del

lavado, de enjuague y detergentes, en particular en limpiadores mecánicos de vajillas y/o abrillantadores. Además se prefiere el empleo de hidroxietéres mixtos de la fórmula (I) en combinación con alquil y/o alqueniloliglicósidos en los ámbitos de limpieza hasta aquí citados.

5 Se prefieren muy particularmente los hidroxietéres mixtos de la fórmula (I), dado el caso en combinación con los ya descritos otros surfactantes, para facilitar la producción de formulaciones sólidas de limpiadores. Debido a sus altos puntos de fusión, los hidroxietéres mixtos pueden ser incorporados de manera sencilla en formulaciones para agentes limpiadores, de enjuague y detergentes, en particular en limpiadores sólidos.

10 Además se prefiere el empleo de hidroxietéres mixtos según la fórmula (I), como antiespumantes en agentes limpiadores, de enjuague y detergentes, en particular para limpiadores y/o abrillantadores en lavaplatos automáticos.

15 Los hidroxietéres mixtos se distinguen por su buen efecto atenuador de la espuma, el buen efecto humectante, la alta compatibilidad en particular frente al plástico y por sus altos puntos de fusión. Hasta ahora los hidroxietéres mixtos con alto grado de alcoxilación mostraron un efecto humectante mejorado, aunque una desmejora en el efecto antiespumante. En los hidroxietéres mixtos no ocurre este efecto. A pesar del alto efecto humectante, los hidroxietéres mixtos muestran un muy buen comportamiento de producción de espuma.

20 Ante todo, por los altos puntos de fusión los hidroxietéres mixtos son adecuados para facilitar la producción de formulaciones sólidas. Así mismo, estos hidroxietéres mixtos, por sus altos puntos de fusión, se disuelven más tarde en el licor de lavado y despliegan su efecto con desfase de tiempo y en mayor concentración. Este efecto puede ser entonces usado de modo particularmente ventajoso en aplicaciones de abrillatado. Sorprendentemente, los hidroxietéres mixtos impresionan sobre todo por su aspecto claro, incoloro que hace posible su introducción en una multiplicidad de agentes de lavado, de enjuague y detergentes, sin costosos procedimientos de blanqueo.

Ejemplo

Tamizaje- método para la valoración de las propiedades de mojado de soluciones de surfactantes frente a materiales plásticos

25 Se determinaron las propiedades de mojado de soluciones de surfactante frente a plásticos en un tamizaje simplificado, siguiendo las condiciones/parámetros de prueba en una máquina común para lavado de vajillas, aunque sin el empleo de uno de ellos.

30 Para la valoración de las propiedades de mojado se limpian cuerpos de prueba del plástico de las dimensiones 20 x 5 cm, primero con NaOH al 1% y después con iso - propanol. Los cuerpos de prueba así tratados son sumergidos entonces en la solución que va a ser probada y retirados de nuevo directamente. La valoración ocurre visualmente mediante arreglo de una lista de rango o bien una escala de notas de 1 - 5. En ello, 5 significa que ocurre de modo espontáneo un rompimiento de la película de líquido y se revierte completamente el mojado. Se obtiene la nota 5 con el empleo de agua. La nota 1 significa mojado completo de la superficie plástica ante un escurrido uniforme de la película de líquido. Se obtienen la nota 1 mediante el empleo de Na-LAS (por ejemplo Maranil A 55 / COGNIS).

35 Además se determinó a temperaturas de 20 °C y 60 °C el tiempo en el cual se verifica el escurrido total de la película de líquido. Éstos resultados están en la tabla 1a.

Parámetros de prueba:

- Dureza del agua: 2nd
- Carga de sal: 700 ppm
- 40 Temperatura: 60°C
- Concentración de surfactante: 0,1 %

Cuerpo de prueba:

PP (polipropileno); PE (polietileno); PC (policarbonato);

45 En la tabla 1 se representan los resultados de la prueba, donde V1 a V4 despliegan las pruebas de comparación y I, II y III los ejemplos acordes con la invención.

Tabla 1:

Propiedades de mojado en plásticos							
Composición en % de sustancia activa	V1	V2	V3	V4	V5	II	III
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 60EO - 2-hidroxidodeciléter	-	-	-	-	-	-	0,1
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 40EO - 2-hidroxidodeciléter	-	-	-	-	-	0,1	-
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 30EO - 2-hidroxidodeciléter	-	-	-	-	0,1	-	-
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 10EO - 2-hidroxidodeciléter	-	-	-	0,1	-	-	-
Poly Tergent SLF-18B-45*	-	-	0,1	-	-	-	-
Maranil A 55 (Na - LAS)	-	0,1	-	-	-	-	-
Agua, 2 ^{td} /700 ppm NaCl	100	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Propiedades de mojado en plásticos							
Temperatura: 60°C /plástico "PP"	5	1	3	4	3	2	3
Temperatura: 60°C /plástico "PE"	5	1	3	4	3	2	3
Temperatura: 60°C /plástico "PC"	5	1	4	3	2	2	3
*: Alcoholalcoxilato de la compañía Olin Chemicals con 1 PO y 22 EO,							

Tabla 1a:

Poder de humectación	20°C	60°C
Poly Tergent SLF-18B-45*	30s	> 100s
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 40EO - 2-hidroxidodeciléter	30s	30s
*: Alcoholalcoxilato de la compañía Olin Chemicals con 1 PO y 22 EO,		

- 5 En los hidroxíéteres mixtos altamente etoxilados permanece consistentemente bueno el poder de humectación a pesar de la elevación de la temperatura.

10 En la prueba de corrosión-fisura por esfuerzo se suspenden brevemente los palillos de plástico en el producto que se va a probar, mediante inmersión o atomizado. No se elimina el producto adherido. Después de 24 horas es atomizado o sumergido nuevamente. En total se suspenden los plásticos 5 veces en el producto que se prueba. Después de 14 días, ocurre visualmente la evaluación final. En ello significan:

"1" -Sin cambios

"2" -rasgado de la pieza/pequeños desgarres

"3" - rasgado consistente

"4" –ruptura

ES 2 373 872 T3

En la tabla 2 bajo I y II se representan los ejemplos acordes con la invención.

Tabla 2:

Prueba de corrosión-fisura por esfuerzo					
Composición en % de sustancia activa	V1	V2	V3	I	II
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 60EO - 2-hidroxidodeciléter	-	-	-	-	5
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 40EO - 2-hidroxidodeciléter	-	-	-	5	-
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 10EO - 2-2-hidroxidodeciléter	-	-	5	-	-
Poly Tergent SLF-18B-45*	-	5	-	-	-
Agua, totalmente desmineralizada	100	95	95	95	95
Prueba de corrosión-fisura por esfuerzo sobre plásticos evaluación después de 14 días Terez 3010 (Acrlonitrilo-butadieno-estireno) Makrolon 3103 (Policarbonato)	1	4	4	3	2
	1	3	3	2	2
*: Alcoholalcoxilato de la compañía Olin Chemicals con 1 PO y 22 EO,					

De la tabla 3 se toman los puntos de fusión de los hidroxíteres mixtos.

5

Tabla 3:

Puntos de fusión/rango	°C
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 60EO - 2-hidroxidodeciléter	48
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 40EO - 2-hidroxidodeciléter	43
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 30EO - 2-hidroxidodeciléter	38-39
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 10EO - 2-hidroxidodeciléter	A temperatura ambiente, líquido con turbideces
Poly Tergent SLF-18B-45*	27-32
*: Alcoholalcoxilato de la compañía Olin Chemicals con 1 PO y 22 EO,	

En la tabla 4 se describe el comportamiento de producción de espuma de los surfactantes.

10 Para la determinación del comportamiento de producción de espuma de las mezclas de surfactante se diluyeron dos huevos (aproximadamente 100 a 110 g) en un aparato eléctrico de mezcla en relación 1 : 1 con agua con un grado de dureza de 16 d y se batió por 2 min. A una probeta de doble pared con una capacidad de 2000 ml, se llevaron 100g de la emulsión resultante entonces hasta 500 ml con agua de 16 d y se atemperaron a 50 °C. Con ayuda de una bomba peristáltica de laboratorio se succionó la solución con un tubo de vidrio desde el fondo de la probeta. El retorno ocurrió en un segundo tubo, cuyo extremo inferior terminaba a la altura de la marca de 2000 ml de la probeta. Se trasladó el líquido con la bomba con una velocidad de 4 ml/min. Mediante este bombeo se generó espuma. La solución fuera transferida por el tiempo necesario para ajustar un volumen de espuma de 2000 ml. Después de alcanzar la marca de 2000 ml se añadió a esta mezcla 0,1 g del hidroxíter mixto acorde con la invención (ejemplo III) así como (en una segunda prueba) para comparación 0,1 g de un estándar para abrillantador

15

ES 2 373 872 T3

común en el mercado (ejemplo V 4). Después de 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 20 y 30 min se leyó el volumen de espuma formada y del líquido. En la tabla 4 se relacionan los resultados:

Composición en % de sustancia activa	V4	III
Alcohol graso C ₈ -C ₁₀ + 40EO - 2-hidroxidodeciléter	-	0,1
Alcohol graso C _{12/14} + 5EO - 4PO (estándar más importante común en el mercado para abrillantadores)	0,1	-

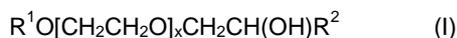
5

Tabla 4:

Volumen de espuma	V4 ml	III ml
Antes de la adición de surfactante	2000	2000
0,5 minuto	1900	1700
1 minuto	1900	1280
2 minutos	1400	880
3 minutos	1200	880
5 minutos	900	800
10 minutos	950	860
20 minutos	1000	980
30 minutos	1100	1000

REIVINDICACIONES

1. Empleo de hidroxiéteres mixtos según la fórmula (I)



5 en la cual R¹ representa un radical alquilo y/o alqueniilo lineal o ramificado con 4 a 22 átomos de carbono, R² representa un radical alquilo y/o alqueniilo lineal o ramificado con 2 a 22 átomos de carbono, x representa 40 a 80, como antiespumantes en agentes de limpieza, enjuague y detergentes, en particular en detergentes para limpieza automática de vajillas y/o en abrillantadores.

2. Empleo de hidroxiéteres mixtos según la reivindicación 1, donde en la fórmula (I), x representa un número de 40 a 60.

10 3. Empleo según las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** se emplean hidroxiéteres mixtos de la fórmula (I), en la cual R¹ representa un radical alquilo con 8-12 átomos de carbono y R² representa un radical alquilo con 8 a 12 átomos de carbono.

4. Empleo según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** aparte de los hidroxiéteres mixtos de la fórmula (I), se emplean alquilo y/o alqueniloligoglicósidos de la fórmula (II).



donde R⁵ representa un radical alquilo y/o alqueniilo con 4 a 22 átomos de carbono, G representa un radical azúcar con 5 o 6 átomos de carbono y p representa números de 1 a 10.

20 5. Empleo según la reivindicación 4, **caracterizado porque** se emplean tales alquilo y/o alqueniloligoglicósidos de la fórmula (II), en la cual p representa números de 1 a 3 y R⁵ representa un radical alquilo con 6 a 16 átomos de carbono.

6. Empleo según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se emplean los hidroxiéteres mixtos de la fórmula (I) en cantidades de 0,01 a 25 % en peso - calculado como sustancia activa, referida al agente de limpieza, enjuague y detergente.

25 7. Empleo según las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** se emplean - calculados como sustancia activa referida a la gente de limpieza, enjuague y detergente - 0,01 a 30 % en peso de alquilo y/o alqueniloligoglicósidos de la fórmula (II).

30 8. Empleo según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se emplean otros surfactantes no iónicos, elegidos preferiblemente de entre el grupo formado por alcoxilatos de alcoholes, alcoxilatos bloqueados por grupos terminales de alcoholes sin grupos OH libres, alquilésteres pequeños de ácidos grasos alcoxilados y óxidos de amina.

9. Empleo según las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se emplean otros surfactantes no iónicos - calculados como sustancia activa basada en los agentes de limpieza, enjuague y detergentes - en cantidades de 0,1 a 15 % en peso.

35 10. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** como otros componentes se emplean surfactantes aniónicos, elegidos preferiblemente de entre el grupo formado por sulfatos de alquilo y/o alqueniilo, sulfatos de alquiléter, alquilbencenosulfonatos, sulfatos de monoglicerid(éter) y alcanosulfonatos.

11. Empleo según las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** - calculado como sustancia activa referida al agente de limpieza, enjuague y detergente- se emplea 0,1 a 20 % en peso de surfactante aniónico.