

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 382 479

51 Int. Cl.: C11D 17/00 C11D 1/825

C11D 3/37

(2006.01) (2006.01) (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: 07729870 .1
- 96 Fecha de presentación: 04.06.2007
- Número de publicación de la solicitud: 2164939
 Fecha de publicación de la solicitud: 24.03.2010
- 54 Título: Formulación de detergente líquido compatible con membranas que comprende alcoholes grasos alcoxilados ramificados como tensioactivos no iónicos
- Fecha de publicación de la mención BOPI: **08.06.2012**

73) Titular/es:

ECOLAB INC. 370 WABASHA STREET N. ST. PAUL, MN 55102-1390, US

- Fecha de la publicación del folleto de la patente: **08.06.2012**
- (72) Inventor/es:

SHAMAYELI, Khalil y MERZ, Thomas

(74) Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 382 479 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

Formulación de detergente líquido compatible con membranas que comprende alcoholes grasos alcoxilados ramificados como tensioactivos no iónicos.

La invención se refiere a un concentrado de composición de detergente líquido, a una solución de uso, acuosa, estable que comprende la composición de concentrado de detergente líquido, y a un procedimiento para lavar materiales textiles. La composición de detergente líquido puede proporcionarse como un concentrado o como una solución de uso. La composición de detergente líquido en forma del concentrado o la solución de uso es una emulsión de la emulsión de tipo agua en aceite o emulsión de aceite en agua, dependiendo de las cantidades de agua y aceite en la emulsión.

10 Antecedentes de la invención

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

En los procesos de lavado institucionales e industriales el agua de desecho del proceso de lavado habitualmente se limpia y purifica utilizando unidades de filtración por membrana. El agua purificada obtenida después puede utilizarse nuevamente en otro ciclo de lavado. El uso del proceso de filtración por membrana para la limpieza de agua de desecho da como resultado una reducción de la cantidad agua fresca que se requiere que sea añadida al ciclo de lavado y, en consecuencia, una reducción de los costos y recursos de ahorro. También, desde un punto de vista ambiental, el uso de filtración por membrana es aconsejable.

Sin embargo, los procesos de limpieza por membrana solamente pueden aplicarse para agua de desecho que no contiene componentes que bloqueen la membrana de la unidad de filtración por membrana. Por ello, es necesario utilizar detergentes compatibles con las membranas en estos procesos de lavado que no contienen ningún componente bloqueador de membrana o destructor de membrana.

En el estado de la técnica, las composiciones de detergentes compatibles con las membranas ya son conocidas. Sin embargo, la mayoría de estos detergentes son detergentes en forma de pasta que tienes una alta viscosidad.

El documento WO 2005/118760 A1 describe, por ejemplo, una composición de jabón pastoso compatible con las membranas que se utiliza en un proceso de lavado en el que el agua de desecho es purificada mediante un unidad de filtración por membrana y especialmente en una unidad de filtración por membrana que comprende una o más etapas de ósmosis inversa. El detergente comprende tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, una fuente de alcalinidad, y un adyuvante de detergencia orgánico y/o inorgánico en base a no silicatos. Además, la composición está libre de inhibidores de agrisado en base a celulosa, silicatos, y fosfatos.

Como tensioactivos no iónicos se utilizan alcoholes grasos lineales alcoxilados que están etoxilados. Además, la composición comprende alquil poliglicósido que tiene 8 a 14 átomos de carbono.

La pasta tiene una alta viscosidad, estando preferentemente entre 30.000 a 60.000 mPas a 50 revoluciones por minuto medida utilizando un viscosímetro rotatorio Brookfield con husillo no. 7 a 25°C.

Otro detergente similar a la pasta se describe en el documento WO 02/46351 A1. Este detergente también se utiliza en un proceso de lavado en el que el agua de desecho acumulada se limpia mediante un proceso de filtración utilizando una unidad de filtración por membrana.

El uso de detergentes en forma de pasta en los procesos de lavado tiene la desventaja de que son necesarias unidades de dosificación costosas para bombear la pasta de alta viscosidad en las máquinas institucionales e industriales. Por ello, existe una necesidad de proporcionar un concentrado de detergente líquido compatible con las membranas que tenga una baja viscosidad siendo capaz de ser bombeado a través del dispositivo de lavado utilizando unidades de bombeo estándar que son menos costosas.

Los detergentes líquidos son conocidos a partir del estado de la técnica. Dichos detergentes, por ejemplo, se describen en los documentos US 5.880.083, WO 2004/065535 A1, y WO 2004/041990 A1. Sin embargo, los detergentes líquidos que son utilizados en el estado de la técnica a menudo contienen componentes que provocan el bloqueo de la unidad de filtración por membrana y en consecuencia no pueden utilizarse para los procesos de lavado en los que se utilizan unidades de filtración por membrana para la limpieza del agua de desecho. Aquellos componentes, si se utilizan en altas cantidades, son por ejemplo, tensioactivos catiónicos, ciertos emulsionantes, carboximetilcelulosa y silicatos. Estos componentes inmediatamente bloquean la membrana y llevan a una interrupción del proceso de lavado completo. Al descartar dichos componentes la estabilidad de la composición de detergente líquido que normalmente es una emulsión o dispersión disminuye. Esta reducción en la estabilidad da como resultado una separación de la emulsión o la dispersión después del almacenamiento o al ser utilizados a temperaturas extremadamente diferentes. Las emulsiones o dispersiones separadas no pueden utilizarse en el proceso de lavado y no pueden dosificarse aplicando las unidades de dosificación habituales.

El documento PCT/EP2006/060465 que es una solicitud anterior describe una composición de detergente líquido que es compatible con las membranas. La composición es estable en almacenamiento y muestra un buen desempeño de lavado. Como tensioactivos no iónicos, se utilizan alcoholes alcoxilados lineales en la composición

de detergente. Estos son, por ejemplo, alcoholes etoxilados grasos lineales que tienen un grupo alquilo C_{13} - C_{15} y 7 unidades EO. Estos tensioactivos no iónicos, por ejemplo, están disponibles bajo le nombre comercial Lutensol AO7 de BASF.

Estos tensioactivos no iónicos lineales, sin embargo, tiene la desventaja de que están clasificados como altamente tóxicos para organismos de agua. Durante el traslado deben declararse como sustancias contaminantes.

Por ello, es necesario reemplazar dichas clases de tensioactivos no iónicos por otros tensioactivos que también sean compatibles con las membranas dando como resultado una estabilidad en almacenamiento y desempeño de lavado similar y que sean más aceptables a nivel ambienta.

Sumario de la invención

5

25

30

35

40

50

- El objeto técnico de la invención es proporcionar un detergente compatible con la membrana líquida como una emulsión que comprende solamente componentes que no afectan el proceso de filtración en la unidad de filtración por membrana para el agua de lavado de desecho del proceso de lavado que, no obstante, son emulsiones estables que no se separan en diversas fases después de ser almacenados o al ser utilizados a temperatura extremadamente diferente.
- Además, los tensioactivos no iónicos que son utilizados en la composición de detergente no deben ser tóxicos para los organismos de agua, lo que podría llevar a importantes problemas al desechar el agua de desecho del proceso de lavado.

El objeto técnico de la invención se resuelve mediante un concentrado de detergente líquido en conformidad con la reivindicación 1.

20 Descripción detallada la invención

Sorprendentemente, se descubrió que el alcohol etoxilado lineal puede ser reemplazado por alcohol etoxilado Guerbet que comprende grupos alquilo ramificados en vez de grupos alquilo lineales. Estos tensioactivos no iónicos son ecológicos y se clasifican como sustancias no contaminantes. Durante los experimentos con alcoholes etoxilados Guerbet se descubrió que la compatibilidad con las membranas de estos tensioactivos no iónicos es aún mayor en comparación con los alcoholes grasos etoxilados lineales habituales.

El uso de tensioactivos no iónicos Guerbet en las composiciones de detergente de lavado es conocido, por ejemplo, a partir del documento WO 96/12782A1. Sin embargo, los tensioactivos no iónicos se utilizan en esta referencia para controlar la formación de espuma de una composición de detergente.

El concentrado de detergente líquido proporciona un incremento en la eliminación de manchas aceitosas y grasosas hidrofóbicas, y por ello preferentemente se utiliza para la limpieza de telas preferentemente ropa de trabajo.

La composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención solamente contiene componentes que no afectan el proceso de filtración en la unidad de filtración por membrana y no bloquean la membrana. Además, la composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención es una emulsión estable que no se separa cuando es almacenada. La emulsión también es estable en temperaturas inferiores, por ejemplo -15°C. Si la emulsión es congelada a temperaturas debajo de -20°C y es fundida después, la emulsión se forma nuevamente sin la necesidad de agitar la composición. Esto es particularmente importante cuando la emulsión se almacena en el exterior, por ejemplo en la temporada de invierno, cuando las temperaturas exteriores están por debajo de -10°C. Aún en estas condiciones extremas, la composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención es una emulsión estable, no se separa y se recupera completamente a temperaturas ambiente.

Habitualmente la composición de detergente está disponible como un concentrado y/o es enviada o almacenada como un concentrado para evitar gastos asociados al envío y/o almacenamiento de una composición que contiene una gran cantidad de agua.

El concentrado después se diluye normalmente en el lugar de uso para proporcionar una solución de uso. Además, también es posible diluir primero el concentrado para proporcionar un concentrado más diluido. Después se prepara una composición lista para usar mediante la dilución adicional del concentrado diluido.

La composición de detergente líquido comprende una o más fuentes de alcalinidad en una cantidad de 1 - 50 % en peso, preferentemente 5 a 40 % en peso y mucho más preferente 10 a 30 % en peso. La fuente de alcalinidad es un hidróxido alcalino, preferentemente hidróxido de sodio y/o hidróxido de potasio. No pueden utilizarse metasilicato de sodio u otros silicatos como fuente de alcalinidad, debido a que dichos silicatos no son compatibles con las membranas y bloquearán la membrana.

El grado de alcalinidad en la presente composición de concentrado es mayor que en las habituales composiciones de concentrado de detergente en las que se utilizan mayores cantidades de silicatos, hidróxido de metal alcalino, carbonatos de sodio o hidrógeno carbonatos de sodio como fuentes de alcalinidad.

La composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención además comprende 1 a 60 % en peso, preferentemente 5 a 50 % en peso, más preferente 70 a 40 % en peso y mucho más preferente 10 a 30 % en peso de un tensioactivo no iónico. El tensioactivo no iónico es un alcohol etoxilado Guerbet de la fórmula R^1 - $(OC_2H_4)_n$ -(OH), en la que R^1 es un grupo alquilo C_9 - C_{20} ramificado y n es de 2 a 10.

En una realización preferente el alcohol etoxilado Guerbet que se utiliza en la composición de concentrado de detergente líquido es una mezcla de dos diferentes alcoholes etoxilados Guerbet de la fórmula R¹-(OC₂H₄)_n-OH, en la que para el primer alcohol etoxilado Guerbet R¹ es un grupo alquilo C₁₀ a C₁₈ ramificado y n es de 5 a 10, preferentemente 7 a 9 y en la que para el segundo alcohol Guerbet R¹ es grupo alquilo ramificado C₉ a C₁₂, preferentemente grupo alquilo C₁₀ ramificado y n es 2 a 4, preferentemente 3. Dichos alcoholes Guerbet están disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial Lutensol de BASF o Eutanol G de Cognis.

La reacción Guerbet es una autocondensación de los alcoholes por la que los se producen alcoholes que tienen cadenas alquilo ramificadas. La secuencia de reacción se relaciona con la condensación de Aldoles y se produce a altas temperaturas en condiciones catalíticas. El producto es un alcohol ramificado con dos veces el peso molecular del reactivo menos un mol de agua. La reacción avanza mediante un número de etapas de reacción secuenciales. En primer lugar el alcohol se oxida generando un aldehído. Después, se produce la condensación de aldoles después de la extracción de protones. A partir de allí, el producto de aldol es deshidratado y se produce la hidrogenación del aldehído arílico.

15

20

25

30

35

50

55

Estos productos se denominan alcoholes Guerbet y además se hacen reaccionar para dar alcoholes Guerbet alcoxilados no iónicos mediante alcoxilación con, es decir, óxido de etileno u óxido de propileno. Los alcoholes Guerbet etoxilados tienen una inferior solubilidad en agua en comparación con los alcoholes etoxilados lineales con le mismo número de átomos de carbono. Por ello, el intercambio de alcoholes grasos lineales por alcohol grasos ramificados hace necesario el uso de Buenos solubilizantes que son capaces de mantener el alcohol Guerbet en la solución y la emulsión resultante estable aún durante un mayor tiempo de almacenamiento. Este resultado se logra sorprendentemente mediante el uso de uno o más ácidos poliacrílicos reticulados o parcialmente reticulados y/o ácidos polimetacrílicos en la composición.

La composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención además comprende 1 - 30 % en peso, preferentemente 5 - 35 % en peso, más preferente 7 a 25 % en peso y mucho más preferente 9 - 15 % en peso de un alcohol graso alcoxilado lineal de la fórmula R^2 - $(OC_2H_4)_X$ - $(OC_3H_6)_Y$ -(OH). En una realización preferente el alcohol graso etoxilado/propoxilado incluye alcoholes C_{12} - C_{14} que contienen 5 unidades EO (óxido de etileno) y 4 unidades PO (óxido de propileno). Estos alcoholes grasos alcoxilados, por ejemplo, están disponibles como Dehypon LS54 en Cognis.

Los tensioactivos no iónicos se utilizan para proporcionar la solución de uso resultante con una propiedad detersiva deseada.

Otro componente de la composición de concentrado de detergente líquido es 0,01 a 10 % en peso, preferentemente 0,05 a 8 % en peso, mucho más preferente 0,1 a 5 % en peso de uno o más ácidos polimetacrílicos y/o ácidos poliacrílicos reticulados o parcialmente reticulados. Esta sustancia se utiliza como espesante y estabilizante para una composición de concentrado de detergente líquido que es una emulsión. En una realización preferente el ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico está reticulado o parcialmente reticulado con un compuesto poliéter polialquenílico como agente reticulante. Aquellos compuestos están disponibles bajo el nombre comercial Carbopol R en Noveon.

La composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención tiene una viscosidad en el intervalo de 500 a 10.000 mPas, preferentemente 600 a 6.000 mPas, y mucho más preferente de 700 a 5.000 mPas a 20°C medida a 20 revoluciones por minuto en un viscosímetro RVT con husillo no. 2. Esta baja viscosidad permite que el concentrado de detergente líquido sea bombeado utilizando dispositivos de bombeo estándar y no es necesario utilizar dispositivos de bombeo específicos para líquidos de alta viscosidad. Debido a la baja viscosidad del producto, puede dosificarse mediante bombas peristálticas estándar habituales que son mucho más económicas que las bombas para fluidos de mayor viscosidad.

Según lo mencionado más arriba la composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención es una composición compatible con las membranas. Eso significa que no contiene ningún componente que destruya o bloquee la membrana que es utilizada para la limpieza del agua de desecho en el proceso de lavado. Por ello, la composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención no contiene ningún tensioactivo catiónico. Los tensioactivos catiónicos ilustrativos que no están contenidos en la composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención incluyen compuestos de amonio cuaternario, sales de amina y mezclas de los mismos.

Existen otros compuestos que habitualmente se utilizan en detergentes líquidos que también tienen un efecto negativo en la unidad de filtración por membrana si están presentes en mayores cantidades.

La composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención contiene alquil poliglicósido como agente emulsionante en una cantidad menor que 1 % en peso. Preferentemente no está presente ningún alquil poliglicósido. El alquil poliglicósido se utiliza como emulsionante en las composiciones de detergente. Sin embargo,

los alquil poliglicósidos tienden a producir espuma en la composición de detergente y de ese modo disminuyen le desempeño del lavado del detergente. Además, la producción de espuma tiene una influencia negativa en la unidad de filtración por membrana ya que un líquido con espuma sobre el mismo es difícil de filtrar en la unidad de filtración por membrana.

Los mismo se aplica a otro componente normalmente utilizado en otros detergentes líquidos, a saber, jabones de ácidos grasos. Los jabones de ácidos grasos a menudo se utilizan como tensioactivos inorgánicos en detergentes líquidos. Sin embargo, igual que el alquil poliglicósido, los jabones de ácidos grasos tienden a acelerar la producción de espuma especialmente en agua blanda. Por ello, la cantidad de jabón de ácido graso en la composición de concentrado en conformidad con la invención es inferior que 1 % en peso, preferentemente ningún jabón de ácido graso está presente en la composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención. Además, los jabones de sodio o potasio forman jabones de cal en presencia de agua dura. Los jabones de cal son insolubles en agua y bloquean las membranas.

La composición en conformidad con la invención comprende menos que 1 % en peso de agentes complejantes, seleccionados del grupo de ácidos nitrilo triacéticos (NTA), ácido etilenodiamina tetraacético (EDTA) y ácido hidroxietilenodiamina tetraacético (HEDTA). Preferentemente la composición no comprende ninguno de los tres componentes. Especialmente se sospecha que NTA es una sustancia carcinógena y por ello su uso probablemente será estrictamente limitado en el futuro. La cantidad de ETDA, NTA y HEDTA en la composición es menor que 1 % en peso, mucho más preferente menor que 0,1 % en peso, más preferente menor que 0,01 % en peso y mucho más preferente la composición está libre de ETDA, NTA y HEDTA.

15

25

30

35

40

45

50

55

Además la composición comprende menos que 2,5 % en peso de compuestos que contienen fósforo, preferentemente menos que 1 % en peso, mucho más preferente menos que 0,1 % en peso, más preferente menos que 0,01 % en peso y mucho más preferente la composición está libre de compuestos que contienen P.

El concentrado de detergente líquido en conformidad con la reivindicación 1 comprende menos que 1 % en peso, preferentemente menos que 0,1% en peso, más preferente menos que 0,01 % en peso y mucho más preferente 0 % en peso de un alcohol etoxilado lineal de la fórmula R³-(OC₂H₄)₂-(OH), en la que R³ es un grupo alquilo C_{10 a} C₁₈ lineal y z es de 3 a 9. Según lo expuesto más arriba estas clases de tensioactivos no iónicos lineales son tóxicos para organismos de aqua y como consecuencia, no deben utilizarse en futuras composiciones de detergente.

En una realización preferente la composición de concentrado de detergente líquido comprende como agentes complejantes sales de iminodisuccinato y/o sal de ácido metil glicina diacético. Preferentemente la relación de la mezcla de sal de iminodisuccinato y sal de ácido metil glicina diacético es de 6 a 1 a 1 a 1, preferentemente 2 a 1.

La composición de detergente líquido en conformidad con la invención tiene una lata estabilidad cuando es almacenado a temperatura ambiente durante un mayor período de tiempo. La emulsión aún es estable en condiciones muy frías por debajo de 15°C en las que la emulsión no se separa.

En una realización preferente el tamaño de gotita de la emulsión es menor que 25 μm, preferentemente menor que 15 μm.

En otras realización preferente el contenido de agua en la composición de concentrado de detergente líquido está entre 5 y 40 % en peso, preferentemente 10 a 25 % en peso.

Como la composición de concentrado de detergente líquido preferentemente se utiliza como un detergente para el lavado institucional e industrial el detergente no contiene ningún agente blanqueador. En los procesos de lavado institucionales e industriales el agente blanqueador normalmente se dosifica en forma separada del detergente. Normalmente los agentes blanqueadores están presentes en detergentes en polvo para el hogar.

La composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención está como un concentrado así como una solución de uso altamente alcalina porque contiene altas cantidades de fuentes de alcalinidad. El intervalo de pH de la solución de uso es 11 a 14, preferentemente 12 a 14. El intervalo de pH del concentrado es 13 - 14, preferentemente pH 14. Este valor de pH es por lejos más alto en comparación con los detergentes de lavado normales para el hogar.

Las emulsiones en conformidad con la invención muestran un comportamiento viscoelástico. La emulsión es estable aproximadamente un año a temperatura ambiente y aproximadamente cuatro meses a 40°C. La emulsión logra un nivel de desempeño muy alto en comparación con similares concentrados de detergente líquido que no son compatibles con los procesos de filtración por membrana. Además, el producto cumple con importantes requerimientos ambientales especialmente en los países europeos debido a que no contiene en una realización preferente EDTA como agente complejante.

El producto en conformidad con la invención se caracteriza por una alta cantidad de tensioactivo no iónico, una alta alcalinidad, y una alta estabilidad a temperaturas inferiores que 0°C evitando que el producto se separe a temperaturas inferiores. El producto permanece estable durante un largo tiempo y no se separa en diferentes fases ni muestra precipitaciones.

ES 2 382 479 T3

Además la composición de concentrado de detergente líquido preferentemente no contiene carboximetilcelulosa, que se utiliza como inhibidor de agrisado en los detergentes habituales. Este compuesto bloquea la membrana de la unidad de filtración por membrana.

El concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención además puede contener aditivos habituales seleccionados del grupo que consiste en adyuvantes de detergencia, modificadores de pH, agentes antimicrobianos, abrasivos, agentes de antirredeposición, agentes secuestrantes, suavizante, acondicionador, agentes modificadores de viscosidad, agentes modificadores humectantes, enzimas, abrillantador óptico y mezclas de los mismos.

5

10

30

35

40

45

50

55

Los adyuvantes de detergencia y agentes secuestrantes que pueden utilizarse como componentes incluyen adyuvantes de detergencia orgánicos, adyuvantes de detergencia inorgánicos, y mezclas de los mismos. Los adyuvantes de detergencia orgánicos ilustrativos incluyen compuestos orgánicos tales como las sales o la forma ácida de ácido nitriloacético y sus derivados, carboxilatos amino, fosfonatos orgánicos, amidas, policarboxilatos, salicilatos y sus derivados, derivados de compuestos de poliamino o mezclas de los mismos. Los ejemplos de derivados de ácido nitriloacético incluyen nitriloacetato de sodio y nitriloacetato de magnesio. Los aminocarboxilatos ilustrativos incluyen iminosuccinatos de sodio.

Los fosfonatos orgánicos ilustrativos incluyen amino tri(metilenofosfonato), difosfonato de hidroxietilideno, penta(metilenefosfonato) de dietilenotriamina, tetra(metilenefosfonato) de etilenodiamina, y 2-fosfono-butano-1,2,4-tridcarboxilato (Bayhibit AM por Bayer). Los policarboxilatos ilustrativos incluyen ácido cítrico y su sal y derivados, glutamato de sodio, succinato de potasio, y ácido poliacrílico y sus sales y derivados y copolímeros. Los compuestos poliamino ilustrativos incluyen ácido dietiltriaminapentaacético (DPTA), diamina de hidroxietileno, y sales y derivados de los mismos. Los adyuvantes de detergencia orgánicos ilustrativos incluyen al menos uno de un adyuvante de detergencia seleccionado de poliacrilatos o sus copolímeros, iminodisuccinato, citrato, derivados de triamina o etilenodiamina, y mezclas de los mismos. Los adyuvantes de detergencia inorgánicos ilustrativos incluyen tripolifosfato de sodio, carbonato de sodio, pirofosfato de sodio, pirofosfato de potasio. Cuando la composición de detergente incluye adyuvantes de detergencia y agentes secuestrantes los adyuvantes de detergencia y agentes secuestrantes pueden proporcionarse en cantidad de entre 5 % en peso y 30 % en peso, preferentemente entre 10 % en peso y 20 % en peso, en base al peso de la composición de detergente.

Los antimicrobianos ilustrativos que pueden utilizarse como el componente particulado suspendido incluyen alquil parabenos tales como metil parabeno y propil parabeno; derivados de fenólico tales como t-amilfenol; metales y sus óxidos y sales tales como plata, yoduro de plata, óxido de zinc; derivados de hidantoína halogenados tales como bromoclorodimetilhidantoína, diclorodimetilhidantoína, dibromodimetilhidantoína; hipohalitos tales como hipoclorito de calcio, hipodromito de sodio; y oligómeros o polímeros tales como yodo de povidona o peróxido de povidona.

Cuando la composición de detergente incluye antimicrobianos como componente particulado suspendido, los antimicrobianos pueden proporcionarse en una cantidad de entre aproximadamente 0,001 % en peso y aproximadamente 3 % en peso y entre aproximadamente 0,5 % en peso y aproximadamente 2 % en peso, en base al peso de la composición de detergente.

Los modificadores de pH ilustrativos que pueden utilizarse como componente particulado suspendido incluyen compuestos ácidos inorgánicos como hidrógeno sulfato de sodio, hidrógeno fosfato de calcio, compuestos de ácidos orgánicos como ácidos carboxílicos tales como ácido oxálico, ácido poliacrílico, compuestos alcalinos inorgánicos como hidróxidos, carbonatos, y orgánicos. Cuando la composición de detergente incluye modificadores de pH como componente particulado suspendido, los modificadores de pH pueden proporcionarse en una cantidad de entre aproximadamente 1 % en peso y aproximadamente 30 % en peso y entre aproximadamente 5 % en peso y aproximadamente 15 % en peso, en base al peso de la composición de detergente.

Los abrasivos ilustrativos apropiados para el uso como componente particulado suspendido incluyen carbonato de calcio, talco, sodio, trozos de material polimérico tales como polietileno o polipropileno triturado, y piedra pómez. Cuando la composición de detergente incluye abrasivos como componente particulado suspendido, los abrasivos pueden proporcionarse en una cantidad de entre aproximadamente 0,5 % en peso y aproximadamente 10 % en peso y entre aproximadamente 1 % en peso y aproximadamente 5 % en peso, en base al peso de la composición de detergente.

Los agentes de antirredeposición ilustrativos que pueden utilizarse como componente particulado suspendido incluyen poliacrilatos y sus copolímeros. Cuando la composición de detergente incluye agentes de antirredeposición como componente particulado suspendido, los agentes de antirredeposición pueden proporcionarse en una cantidad de entre aproximadamente 0.1 % en peso y aproximadamente 10 % en peso y entre aproximadamente 1 % en peso y aproximadamente 5 % en peso, en base al peso de la composición de detergente.

Los suavizantes o acondicionadores ilustrativos que pueden utilizarse como componente particulado suspendido incluyen tato suavizantes de telas como de piel. Los suavizantes ilustrativos incluyen alcoholes grasos, ésteres grasos, alcoholes grasos, glicerina, vitaminas, y aminoácido. Cuando la composición de detergente incluye suavizantes o acondicionadores como componente particulado suspendido, los suavizantes o acondicionadores puede proporcionarse en una cantidad de entre aproximadamente 1 % en peso y aproximadamente 30 % en peso y

ES 2 382 479 T3

entre aproximadamente 5 % en peso y aproximadamente 20 % en peso, en base al peso de la composición de detergente.

Los modificadores de viscosidad ilustrativos que pueden utilizarse como componente particulado suspendido incluyen alcanolamidas, alcanolaminas, bases inorgánicas y ácidos.

- 5 Cuando la composición de detergente incluye modificadores de viscosidad como componente particulado suspendido, los modificadores de viscosidad pueden proporcionarse en una cantidad de entre aproximadamente 0,1 % en peso y aproximadamente 5 % en peso y entre aproximadamente 0,5 % en peso y aproximadamente 2 % en peso, en base al peso de la composición de detergente.
- Los agentes modificadores humectantes ilustrativos que pueden utilizarse como componente particulado suspendido incluyen: derivados de EOPO y derivados de silano.
 - Cuando la composición de detergente incluye agentes modificadores humectantes como componente particulado suspendido, los agentes modificadores humectantes pueden proporcionarse en una cantidad de entre aproximadamente 0,1 % en peso y aproximadamente 5 % en peso y entre 0,5 % en peso y aproximadamente 3 % en peso, en base al peso de la composición de detergente.
- Las enzimas ilustrativas que pueden utilizarse como componente particulado suspendido incluyen proteasas, lipasas, amilasas, celulasas, oxidasas, peroxidasas, esterasas, y mezclas de los mismos. El concentrado de detergente líquido puede incluir una enzima en una cantidad de entre 0,1 % en peso y 2 % en peso, y entre 0,5 % en peso y 1 % en peso.
- La composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención opcionalmente contiene un tensoactivo aniónico en una cantidad de 0 a 15 % en peso, preferentemente de 0,5 a 8 % en peso que puede seleccionarse de los compuestos que comprenden sulfatos de alquilo C8-C18, sulfatos éter de alquilo C8-C18, sulfonatos de alquilo C8-C18, sulfonatos de α-olefina C8-C18, ácidos grasos C8-C18 sulfonados, sulfonatos de benceno alquilo C8-C18, sulfosuccinato éteres de mono y di alquilo C1-C12, carboxilatos éter de poliglicol alquilo C8-C18, taururo de n-acilo C8-C18, n-sarcosinatos C8-C18, isotionatos de alquilo C8-C18, y mezclas de los mismos.
- 25 El concentrado de detergente líquido incluye a cantidad suficiente de agua que está en la composición de concentrado de detergente líquido entre 5 y 40 % en peso, preferentemente 10 a 25 % en peso en relación con el concentrado de detergente total.

30

- En general una emulsión estable se caracteriza por una falta de separación de fase cuando se permite que la emulsión repose a temperatura ambiente durante al menos diete días. Las emulsiones con un mejor desempeño no se separarán en fases cuando se permita que reposen a temperatura ambiente durante al menos catorce días y preferentemente al menos 30 días.
- El presente concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención tiene una estabilidad aún mayor que es un año a 20°C y cuatro meses a 40°C.
- El concentrado de detergente líquido puede diluirse con agua para proporcionar la solución de uso. La etapa de diluir su puede tener lugar bombeando a una corriente de agua, aspirando a una corriente de agua, vertiendo en agua p combinando agua con el concentrado. En una realización preferente la solución de uso comprende el concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención en una concentración de 0,5 a 25 % en peso, preferentemente 1 a 10 % en peso en base a la solución de uso de detergente.
- La composición de concentrado de detergente líquido es preferentemente una emulsión. Esta composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención se prepara mezclando el sólido y los componentes fluidos de la composición de detergente cuando la fase sólida se dispersa en la fase líquida tan homogénea como sea posible. Al mezclar completamente los componentes y moler la mezcla resultante, se prepara una emulsión que tiene una distribución homogénea del agua y la fase aceitosa en la emulsión. Durante este proceso las partes sólidas de la composición se disuelven en el disolvente.
- La composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención se utiliza para lavar materiales textiles. El procedimiento para lavar materiales textiles comprende proporcionar el detergente líquido, diluir el detergente líquido generando una solución de uso acuosa estable en una concentración de 0,5 a 25 % en peso, preferentemente 1 a 10 % en peso en base a la solución de uso total y lavar los materiales textiles en una máquina de lavado institucional o del hogar en la solución de uso de detergente. En una realización preferente el agua de desecho del proceso de lavado se acumula durante el proceso de lavado y se purifica utilizando unidad de filtración por membrana.
 - La composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención tiene la ventaja de que el concentrado permite la purificación del agua de desecho que se acumula durante el proceso de limpieza o lavado utilizando unidades de filtración por membrana comunes sin bloquearlas o si provocar otro daño a la membrana. La filtración por membrana también puede comprender al menos una etapa de ultrafiltración y/u ósmosis inversa.

Dichos procesos de purificación tiene mejor éxito con el concentrado en conformidad con la invención.

Además, la composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención es una emulsión altamente estable que no se separa cuando es almacenada durante un año a 20°C. Además, la emulsión es aún estable a temperaturas inferiores por debajo de 0°C o en condiciones de congelamiento y descongelamiento.

La composición inventiva y el procedimiento en conformidad con la invención se describirán además en los siguientes ejemplos que quieren ejemplificar la presente invención sin restringir su alcance. A continuación, todas las cantidades mencionadas se refieren a % en peso en base a la composición de concentrado de detergente líquido total a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

10 Ejemplo 1: Composición de concentrado de detergente

La Tabla 1 describe ejemplos específicos de la composición de concentrado de detergente líquido en conformidad con la invención. Los Ejemplos 1 a 11 describen emulsiones que son estables durante un período de 1 año a 20 °C o durante 4 meses a 40 °C y contienen tensioactivos no iónicos Guerbet.

Los Ejemplos Comparativos 12 a 14 describen composiciones de detergente líquido que contienen alcoholes grasos etoxilados lineales y no contienen alcoholes etoxilados Guerbet como tensioactivos no iónicos.

Tabla 1

Componentes en % en peso	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5
Abrillantador óptico (1)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Derivado de distiril bifenilo (2)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Ácido de hidroxietilideno difosfónico (3)	2,5	2,5	2	2,5	2,5
KOH 50 % en peso	25	25	25	25	0
NaOH 50 % en peso	0	0	0	0	25
Soda	5	5	5	0	5
Silicato de sodio 37/40	8,5	8,5	10	10	8,5
Ácido oleico	0	0	0	0,5	0
Cumolsulfonato, 40 % en peso	4	4	5	0	4
Sal de iminodisuccinato de sodio	10	10	10	12	10
Sal sódica de ácido metil-glicina-diacético	5	5	5	6,5	5
Ácido cítrico	0	0	0	0	0
Ácido glucónico 50 % en peso	0	0	0	0	0
Policarboxilato (4)	0	0	0	0	0
Copolímero de alquileter/carboxilato	0	0	0	0	0
Hydroxyethlendiamintetraessigsäure	0	0	0	0	0
Policarboxilato Copolímero de ácido acrílico/ maleico 40 % en peso	3,5	3,5	5	5	3,5
Alcohol graso .C12-14+5EO+4 PO (5)	9,5	9,5	0	16	9,5
Alcohol graso. C13-15+7EO (6)	0	0	0	0	0
Alcohol Guerbet C10-18 + 9EO (7)	0	0	3	0	0
Alcohol Guerbet C10-18 + 7EO (8)	2,5	2,5	0	3	2,5
Alcohol Guerbet C10 + 3 EO (9)	7,5	7,5	20	0	7,5
Desespumante, Parafina	0	0	0	1	0

ES 2 382 479 T3

(continuación)					
Polímero de ácido poliacrílico reticulado (10)	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5

Todas las cantidades se proporcionan en % en peso. El resto hasta 100 % en peso es agua desionizada.

- (1) Tinopal DMX/X (Ciba)
- (2) Tinopal CBS/X (Ciba)
- (3) Dequest 2010

- (4) Alcosperse 175 (Alto)
- (5) Dehypon LS54 (Cognis)
- (6) Lutensol AO 7 (BASF)

- 5 (7) Lutensol M9 (BASF)
- (8) Lutensol M7 (BASF)
- (9) Lutensol XP 30 (BASF)

(10) Carbopol EDT 2691 (Noveon)

Tabla 1 (continuación)

Componentes en % en peso	Ej.6	Ej.7	Ej.8	Ej.9	Ej.10
Abrillantador óptico (1)	0,8	0,8	0,8	0,8	1
Derivado de distiril bifenilo (2)	0,2	0,2	0,2	0,2	0
Ácido de hidroxietilideno difosfónico (3)	0	0	0	2,5	0
KOH 50 % en peso	0	25	25	25	25
NaOH 50 % en peso	25	0	0	0	0
Soda	5	0	5	5	5
Silicato de sodio 37/40	8,5	7,5	5	8,5	10
Ácido oleico	0,2	0,5	0,5	0	0
Cumolsulfonato, 40 % en peso	3,5	0	0	0	5
Sal de iminodisuccinato de sodio	10	0	0	10	0
Sal sódica de ácido metil-glicina-diacético	5	0	0	0	0
Ácido cítrico	0	8	8	12	5
Ácido glucónico 50 % en peso	0	10	0	0	2,5
Policarboxilato (4)	0	0	5,5	0	5
Copolímero de alquileter/carboxilato	0	0	0	0	5
Hydroxyethlendiamintetraessigsäure	2,5	0	0	0	0
Policarboxilato copolímero de ácido acrílico/maleico 40 % en peso	5	5,5	5	3,5	0
Alcohol graso .C12-14+5EO+4 PO (5)	16	16	16	9,5	11
Alcohol graso. C13-15+7EO (6)	0	0	0	0	0
Alcohol Guerbet C10-18 + 9EO (7)	0	0	0	0	3
Alcohol Guerbet C10-18 + 7EO (8)	3	3	3	3	3
Alcohol Guerbet C10 + 3 EO (9)	0	0	0	7	5
Desespumante, Parafina	0	0	0	0	0,5
Polímero de ácido poliacrílico reticulado(10)	0,4	0,3	0,6	0,5	0,4

Todas las cantidades se proporcionan en % en peso. El resto hasta 100 % en peso es agua desionizada.

- (1) Tinopal DMX/X (Ciba)
- (2) Tinopal CBS/X (Ciba)
- (3) Dequest 2010

- 10 (4) Alcosperse 175 (Alto)
- (5) Dehypon LS54 (Cognis)
- (6) Lutensol AO 7 (BASF)

(7) Lutensol M9 (BASF)

(8) Lutensol M7 (BASF)

(9) Lutensol XP 30 (BASF)

(10) Carbopol EDT 2691 (Noveon)

Tabla 1 (continuación)

Componentes en % en peso	Ej.11	Ejemplo comparativo 12	Ejemplo comparativo 13	Ejemplo comparativo 14
Abrillantador óptico (1)	1	1	0,8	0,3
Derivado de distiril bifenilo (2)	0	0	0,2	0,1
Ácido difosfónico hidroxietilideno (3)	2,5	2,5	2,5	2,5
KOH 50 % en peso	25	25	25	25
NaOH 50 % en peso	0	0	0	0
Soda	5	5	5	0
Silicato de sodio 37/40	8,5	8,5	8,5	10
Ácido oleico	0	0	0	0
Cumolsulfonato, 40 % en peso	4	4	4	0
Sal de iminodisuccinato de sodio	10	10	10	14,75
Sal sódica de ácido metil glicina diacético	5	5	5	7,5
Ácido cítrico	0	0	0	0
Ácido glucónico 50 % en peso	0	0	0	0
Policarboxilato (4)	0	0	0	0
Copolímero de alquiléter/carboxilato	0	0	0	0
Hydroxyethlendiamintetraessigsäure	0	0	0	0
Policarboxilato copolímero de ácido acrílico/maleico 40 % en peso	5	3,5	3,5	7,5
Alcohol graso .C12-14+5EO+4PO (5)	9,5	9,5	9,5	9,5
Alcohol graso. C13-15+7EO (6)	0	5	5	0
Alcohol Guerbet C10-18 + 9EO (7)	0	0	0	0
Alcohol Guerbet C10-18 + 7EO (8)	2,5	0	0	0
Alcohol Guerbet C10 + 3 EO (9)	7,5	0	0	0
Desespumante, Parafina	0	0	0	0,2
Polímero de ácido poliarílico reticulado (10)	0,5	0,5	0	0,65
Polímero poliacrílico (11)			1,5	0
Alcohol graso C13-15 + 3EO /10EO (12)	0	0	0	5
alcohol graso C10 + 3EO (13)	0	5	5	5
Ácido N-dodecilbencenosulfónico (14)	0	0	0	05

5 Todas las cantidades se proporcionan en % en peso. El resto hasta 100 % en peso es agua desionizada.

(1) Tinopal DMX/X (Ciba)

(2) Tinopal CBS/X (Ciba)

(3) Dequest 2010 (Solutia)

(4) Alcosperse 175 (Alto)

(5) Dehypon LS54 (Cognis)

(6) Lutensol AO 7 (BASF)

(7) Lutensol M9 (BASF)

(8) Lutensol M7 (BASF)

(9) Lutensol XP 30 (BASF)

(10) Carbopol EDT 2691 (Noveon) (11) Acusol 820 (Rohm & Haas)

(12) Lutensol AO3109

(BASF (13) Lutensol ON30 (BASF) (14) Marlon AS3 (BASF)

Ejemplo 2: Compatibilidad de membrana

La Figura 1 muestra la compatibilidad de membrana de la composición en conformidad con ejemplo 11 que es comparada con la composición en conformidad con el ejemplo comparativo 12.

Puede observarse que la formulación en conformidad con ejemplo 11 tiene una compatibilidad de membrana mucho más alta ya que la corriente de permeado para una membrana de ultrafiltración es mucho más alta en comparación con la corriente de permeato en conformidad con el ejemplo comparativo 12. La cantidad para el ejemplo 11 es aún mayor en comparación con la estándar habitual que describe la corriente de permeato que es necesario para las membranas de ultrafiltración, si la composición se define como compasible con la membrana.

Para un experto en la técnica fue muy sorprendente que el reemplazo de los alcoholes grasos etoxilados lineales por alcohol grasos etoxilados ramificados resultara en un incremento de la corriente de permeato. Una persona con experiencia esperaría que el uso de tensioactivos no iónicos ramificados resultara en corrientes de permeato inferiores debido al mayor volumen de las cadenas de carbono ramificadas en los tensioactivos no iónicos Guerbet.

15 Ejemplo 3: Ensayo de espuma

5

10

20

En este ejemplo el desempeño de espuma de la composición in ejemplo 1 de la tabla 1 sin un desespumante se compara con el ejemplo comparativo 14 que comprende un desespumante.

La siguiente tabla 2 muestra el resultado del ensayo de espuma.

Fabla 2 Ensayo de espuma en conformidad con Götte a 70°C con 3 g/l de composición y agua blanda				
Minutos	Altura de espuma (mm)	Altura de espuma (mm)		
)	0	0		
2	30	270		
1	40	300		
3	40	340		
3	40	400		
10	40	420		
12	40	420		

Puede observarse que la composición en conformidad con la invención en el ejemplo 1 que no comprende ningún agente desespumante muestra un mejor comportamiento de espuma en comparación con la composición en el ejemplo comparativo 14 con un agente desespumante.

Ejemplo 4: Estabilidad en almacenamiento

Tabla 3 Estabilidad en almacenamiento de la emulsión concentrada

Composición	después de 16 semanas a 5°C	· ·	después de 16 semanas a 40°C
Ejemplo 1 (Tabla 1)	líquida, sin desfase	líquida, sin desfase	líquida, sin desfase
Comp. Ex 13 (Tabla 1)	desfase (después de 1 semana)	Desfase (después de 5 días)	desfase (después de 3 días)

Puede observarse que la composición del ejemplo 1 no muestra ningún desfase aún después de 16 semanas a 40°C. En oposición, el ejemplo comparativo 13 muestra un desfase a 5°C después de 1 semana y a 40°C después de tres días. La composición en conformidad con el ejemplo comparativo 13 es solamente estable durante 5 días a temperatura ambiente. Después de cinco días la composición se desfasa. Por ello el ejemplo comparativo 13 es menos estable en almacenamiento.

Ejemplo 5: Desempeño básico de lavado.

El concentrado de detergente líquido en conformidad con ejemplo 1 en la tabla 1 se comparó con el ejemplo comparativo 14 en la tabla 1. Las dos composiciones se ensayaron con respecto a su desempeño de lavado utilizando un ciclo de lavado común a 50°C y 60°C con prelavado y tiras de manchas artificiales según lo disponible comercialmente como aquellas por WFK. Para el ensayo del desempeño básico, se utilizaron 2 g/l del concentrado del ejemplo comparativo 1. Se ensayó el desempeño básico ²__€n agua blanda (0° dH (deutsche Härte)) Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4 Desempeño básico

Procedimiento	0 '' '	Agua blanda (0°dH), 60°C, 2g/l de concentrado de detergente
Composición	Mancha lavable * (% valor de remisión)	Mancha lavable * (% valor de remisión)
Ejemplo 1 (Tabla 1)	58	59
Ej. Comparativo 14 (Tabla 1)	60	62
* representando mancha de g	ırasa, aceite, pigmento	,

Los valores que se muestran en la tabla 4 indican que la composición en conformidad con la invención tiene un 10 desempeño de lavado similar en agua blanda que la composición comparativa.

15

5

20

25

REIVINDICACIONES

- 1. Composición de concentrado de detergente líquido que comprende una emulsión que tiene una fase acuosa y una fase aceitosa, la composición comprende en base al concentrado total
- 5 1 a 50 % en peso de una o más fuentes de alcalinidad,
 - 1 a 60 % en peso de un alcohol etoxilado Guerbet de la fórmula R_1 -(OC_2H_4) $_n$ -OH, en la que R_1 es un grupo alquilo C_9 a C_{20} ramificado y n es de 2 a 10,
 - 1 a 30 % en peso de un alcohol graso alcoxilado lineal de la fórmula R_2 - $(OC_2H_4)_x$ - $(OC_3H_6)_y$ -OH, en la que R_2 es un grupo lineal C_{10} a C_{16} y x es de 3 a 7 e y es de 3 a 7,
- 10 0,01 10 % en peso de uno o más de ácido polimetacrílico o ácido poliacrílico parcialmente reticulado o mezclas de los mismos.
 - en la que el concentrado comprende menos que 1 % en peso de un alcohol etoxilado lineal de la fórmula R_3 - $(OC_2H_4)_z$ -OH,
- en la que R₃ es un grupo alquilo C ₁₀ a C₁₈ lineal y z es de 3 a 9, en la que la fuente de alcalinidad es un alcalihidróxido, en el que la composición no contiene un tensioactivo catiónico, en el que la cantidad de alquil poliglicósido en el detergente es menor que 1 % en peso,
 - en la que la cantidad de jabón de ácido graso en el detergente es menor que 1 % en peso, en la que la cantidad de ácido etileno diamina tetraacético, ácido nitrilo triacético, ácido hidroxi etileno diamina tetraacético en el detergente es menor que 1 % en peso, en la que el concentrado comprende menos que 2,5 % en peso de compuestos que contienen fósforo.

y hasta 100 % en peso s agua.

- 2. El concentrado de detergente líquido según la reivindicación 1, en el que la fuente de alcalinidad es NaOH y/o KOH.
- 3. El concentrado de detergente líquido según una o más de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el agente reticulante para el ácido polimetacrílico o ácido poliacrílico reticulado es un compuesto de polialquenil poliéter.
 - 4. El concentrado de detergente líquido según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el concentrado de detergente tiene un intervalo de viscosidad de 500 a 10.000 mPas a 20°C medida a 20 revoluciones por minuto en un viscosímetro Brookfield RVT con husillo 2.
- 5. El concentrado de detergente líquido según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el concentrado comprende como agentes complejantes sal de iminodisuccinato y/o sal de ácido metil glicina diacético.
 - 6. El concentrado de detergente líquido según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación de la sal de iminodisuccinato y sal de ácido metil glicina diacético es de 6 a 1 hasta 1 a 1.
 - 7. El concentrado de detergente líquido según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el tamaño de gotita de la emulsión es menor que 25 μm.
- 35 8. El concentrado de detergente líquido según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el detergente contiene 5 a 40 % en peso de agua.
- 9. El concentrado de detergente líquido según las reivindicaciones 1 a 8, en el que el alcohol etoxilado Guerbet es una mezcla de dos alcoholes etoxilados Guerbet diferentes de la fórmula R ₁-(OC₂H₄)_n-OH, en la que para le primer alcohol etoxilado Guerbet R₁ es un grupo alquilo C₁₀ a C₁₈ ramificado y n es de 5 a 10 y para el segundo alcohol Guerbet R₁ es C₉ a C_{12 y} n es 2 a 4.

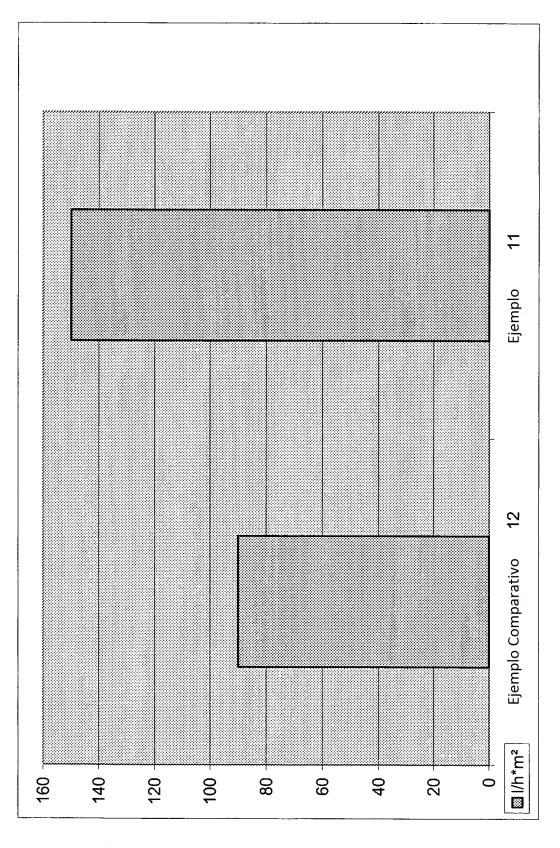


Fig. 1