

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 791**

51 Int. Cl.:

**C11D 1/825** (2006.01)

**C11D 1/72** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2009 E 10187277 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2267110**

54 Título: **Uso de sustancias tensioactivas en productos de limpieza**

30 Prioridad:

**14.02.2008 DE 102008009366**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.04.2013**

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**RATHS, HANS-CHRISTIAN,;  
WEUTHEN, MANFRED,;  
BOTH, SABINE, y  
ALEXANDRE, TERESA,**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 400 791 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Uso de sustancias tensioactivas en productos de limpieza

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

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

Por el documento EP 1254948 A1 se conocen los denominados tensioactivos *gemini* y su uso en productos lavavajillas y productos de limpieza. Se trata de hidroxietéres mixtos de estructura simétrica con funciones OH libres. El documento EP 1321511 A2 describe mezclas de tensioactivos *gemini* y alcoxiatos de alcoholes grasos para abrillantadores. En el documento EP 1288281 A2 se dan a conocer tensioactivos *gemini* en combinación con polietilenglicoles. El documento WO 95/13260 da a conocer un procedimiento para la producción de mezclas de tensioactivos no iónicos de poca espumación con estructura de acetal. El documento da a conocer su amplio uso en procesos de lavado y limpieza en la industria, empresas y en el hogar. El documento WO 96/00253 da a conocer polioxialquilenos terminados en hidroxilo en combinación con acetales o cetales. Las mezclas se adecuan para diferentes campos de aplicación, entre otros también la limpieza de superficies duras, en particular en el segmento industrial.

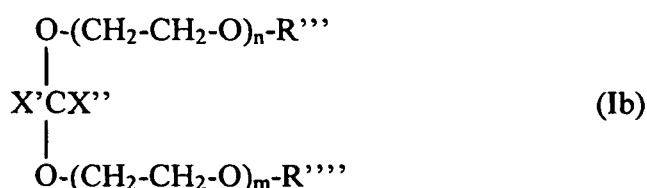
En los últimos tiempos ha crecido el uso de productos de combinación, en los que las diferentes funciones, tales como limpieza, abrillatado, ablandamiento del agua y dado el caso protección del metal, en particular de la plata, o una función de protección del vidrio, se combinan en una forma de presentación,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

que contienen alquil éter-sulfatos y compuestos de glicina anfóteros y que son adecuados para mejorar el comportamiento de secado de productos lavavajillas. El documento DE 100 45 289 A1 describe productos de limpieza a mano de la vajilla, que contienen conjuntamente determinados compuestos de amonio cuaternario y alquil éter-sulfatos y también muestran un comportamiento de secado especialmente bueno.

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

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

El objetivo de la presente invención es el uso del compuesto de fórmula general (Ib)



15 en la que R''' y R'''' representan independientemente entre sí restos alquilo o alquenilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, con de 4 a 22 átomos de C, y los índices n y m pueden adoptar independientemente entre sí valores de entre 1 y 40, X' y X'' representan independientemente entre sí restos alquilo o alquenilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, con de 1 a 18 átomos de C, en productos de limpieza, en particular productos lavavajillas.

Por el documento EP 1 645 618 A1 del solicitante ya se conocen mezclas de hidroxiésteres mixtos con poliolhidroxialquil éteres y su uso en productos lavavajillas. Sin embargo, estas mezclas se refieren, a diferencia de la presente solicitud, a diferentes componentes. Los compuestos de fórmula, (Ib), son compuestos químicos conocidos por el experto.

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

#### Hidroxiésteres mixtos

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



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

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

En el sentido de la invención se prefieren aquellos hidroxiésteres mixtos que se derivan de alcoxilatos de alcoholes monovalentes de fórmula R'-OH con de 4 a 18 átomos de carbono, representando R' un resto alquilo lineal o ramificados, saturado, alifático, en particular con de 6 a 16 átomos de carbono. Ejemplos de alcoholes lineales adecuados son 1-butanol, alcohol caprónico, enanfílico, caprílico, pelargónico, cáprico, 1-undecanol, alcohol laurílico, 1-tridecanol, alcohol miristílico, 1-pentadecanol, alcohol palmitílico, 1-heptadecanol, alcohol estearílico, 1-

5 nonadecanol, alcohol araquidílico, 1-heneicosanol, alcohol behenílico así como sus mezclas técnicas, tal como se producen durante la hidrogenación a alta presión de ésteres metílicos técnicos a base de grasas y aceites. Ejemplos de alcoholes ramificados son los denominados oxalcoholes, que en la mayoría de los casos portan de 2 a 4 grupos metilo como ramificaciones y se producen según el proceso oxo, y los denominados alcoholes de Guerbet, que están ramificados en la posición 2 con un grupo alquilo. Alcoholes de Guerbet adecuados son 2-etilhexanol, 2-butilooctanol, 2-hexildecanol y/o 2-octildodecanol. Los alcoholes se utilizan en forma de sus alcoxilatos, que se producen de manera conocida mediante la reacción de los alcoholes con óxido de etileno.

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

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

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

25 Preferiblemente los productos de limpieza para el lavado a máquina de la vajilla se encuentran en forma sólida, así, por ejemplo, como polvo o producto granulado o como cuerpo moldeado, preferiblemente en forma de pastilla. A este respecto también pueden estar presentes conjuntamente varias fases, por ejemplo, una pastilla comprimida, que contiene en una oquedad una parte no comprimida, por ejemplo, una fase de abrillantador de tipo cera. Tales productos multifuncionales se comercializan como productos 2 en 1 o también 3 en 1. La producción tiene lugar de cualquier manera conocida para el experto, estando presentes en una forma de realización preferida las mezclas según la invención como combinación y mezclándose preferiblemente con las otras sustancias contenidas en cualquier secuencia. Un objetivo adicional de la presente solicitud se refiere al uso de compuestos de fórmula general (Ib) sin los HME mencionados anteriormente en productos de limpieza, preferiblemente productos lavavajillas y de manera especialmente preferible en productos lavavajillas para el lavado automático de la vajilla. Los compuestos según la fórmula (Ib) pueden mostrar su acción ventajosa en un producto de limpieza sin el uso conjunto de los HME indicados anteriormente, en este caso en particular con respecto a un comportamiento de secado mejorado de los objetos lavados, y preferiblemente aquellos objetos, que tienen superficies de plástico o están compuestos de plástico.

## Ejemplos

### Producción de los compuestos tensioactivos

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

#### 2. Producción de un acetato según (Ib):

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

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

50 El etoxilato de alcohol graso producido de manera correspondiente a 1. se hace reaccionar con di-butilglicolformal en exceso en presencia de un catalizador ácido, preferiblemente ácido metanosulfónico. Para esto se colocan previamente etoxilato de alcohol graso y di-butilglicolformal en una razón molar de aproximadamente 1,1 moles:1,7

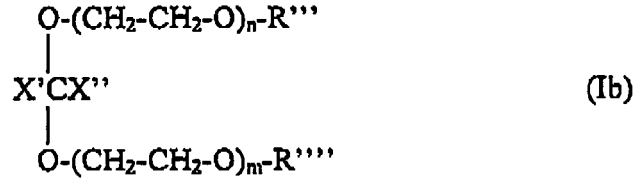
moles y se aumentan con 6 g ácido metanosulfónico lentamente hasta 180°C a una presión de aproximadamente 5 mbar. A una temperatura de vapor de aproximadamente 121-137°C se destila butilglicol y el formal en exceso. A continuación se enfría el producto hasta 50-70°C y se neutraliza mediante la adición de NaOH.

4. Producción de una acetal simétrico según (lb):

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

## REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos según la fórmula general (Ib)



5 en la que R''' y R'''' representan independientemente entre sí restos alquilo o alqueno lineales o ramificados, saturados o insaturados, con de 4 a 22 átomos de C, y los índices n y m pueden adoptar independientemente entre sí valores de entre 1 y 40, y X' y X'' representan independientemente entre sí restos alquilo o alqueno lineales o ramificados, saturados o insaturados, con de 1 a 18 átomos de C en productos de limpieza, en particular en productos lavavajillas.

10 2. Producto de limpieza que contiene del 0,1 al 15% en peso de compuestos según la fórmula (Ib) así como tensioactivos no iónicos, aniónicos y/o catiónicos adicionales, así como dado el caso adyuvantes, enzimas, abrillantadores y/o sustancias auxiliares y aditivos adicionales.