

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 519**

51 Int. Cl.:

C11D 3/12 (2006.01)

C11D 3/14 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2014** **E 14190265 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017** **EP 2865740**

54 Título: **Abrasivo líquido**

30 Prioridad:

24.10.2013 DE 102013221675

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

10.08.2017

73 Titular/es:

WERNER & MERTZ GMBH (100.0%)
Rheinallee 96
55120 Mainz, DE

72 Inventor/es:

ROSENTHAL, BRIGITTE y
ENDLEIN, EDGAR

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 629 519 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

Abrasivo líquido

5 La presente invención se refiere a un abrasivo líquido que se emplea preferentemente en el sector sanitario para la limpieza de impurezas adheridas a superficies duras.

10 La patente DE 10 2011 004 815 A1 describe un limpiador grueso de manos que lleva partículas superabsorbentes, y en un ejemplo de ella se especifica cáscara de nuez en polvo como agente abrasivo y además de Laureth-6 también PEG-4 amida de colza como ingrediente. La patente WO 2013/078949 A1 describe abrasivos que contienen ácido oleico neutralizado y carbonato cálcico. La patente US 2012/321567 A1 revela un producto de limpieza que contiene abrasivos basados en PU, así como cocamidopropilbetaína. La patente EP 241 072 A2 describe composiciones líquidas de limpieza con efecto abrasivo que contienen un tensioactivo a base de aceite de coco, en las cuales se utiliza calca y material abrasivo. La patente US 3 677 954 A describe un abrasivo que contiene cuarzo como agente abrasivo y monooleato de glicerina como tensioactivo no iónico. La patente US 3 520 818 A también describe un abrasivo con cuarzo como agente abrasivo, en el cual, entre otros ingredientes, se emplean jabones a base de aceite de colza. Se conocen composiciones análogas a través de las patentes DE 12 93 372 B y US 4 695 394 A.

20 Una lechada abrasiva acreditada en la práctica lleva harina de mármol como material abrasivo y como emulsionante o tensioactivo Laureth-7 (nombre INCI), que tiene múltiples usos como surfactante, incluso en productos cosméticos. El Laureth-7 se produce a base de aceites láuricos, contenidos sobre todo en el aceite de coco y en el aceite de palmiste, modificando químicamente el ácido láurico (C₁₂H₂₄O₂) para obtener Laureth-7 (C₂₆H₂₄O₈). Sin embargo la obtención de estos tensioactivos a partir de los aceites tropicales de coco y palmiste lleva a una sobreexplotación de la selva tropical, sobre todo en Indonesia y Malasia. A base de tala y quema se van creando nuevas plantaciones para el cultivo de palmas aceiteras, con las suficientemente bien conocidas consecuencias negativas para el clima mundial, incluyendo la aniquilación de los espacios naturales que son vitales para diversas clases de animales.

25 Por razones de sostenibilidad es necesario sustituir los tensioactivos obtenidos de los aceites vegetales tropicales para su empleo en productos abrasivos líquidos que, una vez usados, van a parar a las aguas residuales y deben ser degradados.

30 Según la presente invención, en un abrasivo líquido se emplea como sustancia surfactante PEG-4 amida de colza (nombre INCI), la cual está basada en aceite de colza industrial existente en el mercado, que no compite con los productos alimenticios. El nombre IUPAC de este producto es aminas de aceite de colza, N-(hidroxietil)-, etoxiladas.

35 Como agente abrasivo se usa harina de mármol en combinación con PEG-4 amida de colza. Un producto abrasivo preferido contiene en este caso 1,0 hasta 5,0% en peso, preferiblemente 1,5 hasta 3,5 y en particular 2,0% en peso de PEG-4 amida de colza con aproximadamente 40% en peso harina de mármol en agua.

40 La idoneidad de los aceites vegetales europeos, en particular del aceite de colza, como base para sustancias surfactantes es sorprendente, ya que los dobles enlaces en los compuestos C18 forman "puntos de rotura teóricos" para la degradación oxidativa y microbiológica, razón por la cual los compuestos C18 con más de 1 doble enlace por resto de ácido graso no se han utilizados hasta la fecha como compuestos surfactantes sintéticos en los detergentes y productos de limpieza.

45 Se ha demostrado que las objeciones a la idoneidad de los aceites vegetales europeos se pueden superar sin tener que hacer grandes esfuerzos. Así p.ej., para la conservación contra el ataque microbiológico, el mayor potencial de inestabilidad debido al número de dobles enlaces se puede contrarrestar mediante el uso de agentes no clásicos, extremadamente suaves, de acción sinérgica con los conservantes, como p.ej. el fenoxietanol. Con esta finalidad se pueden usar también:

50 1,2-alquilenglicoles (p.ej. 1,2-pentilenglicol, 1,2-hexilenglicol o 1,2-octilenglicol = caprilglicol), etilhexilglicerina, feniletilalcohol, entre otros.

55 Sorprendentemente las sustancias surfactantes basadas en cadenas alquilo C18 mono y poliinsaturadas tienen un comportamiento estable, incluso sin la adición especial de estabilizadores tales como antioxidantes, complejantes y filtros UV, cuando el producto abrasivo se comercializa en envases de plástico opacos. La razón de ello es que la causa principal de la degradación oxidativa es inducida por la luz solar, que a través de un envase de plástico opaco no puede incidir sobre el producto.

60 Para los productos abrasivos comercializados en botellas totalmente transparentes, preferiblemente de PET y rPET, es imprescindible el uso de estabilizantes de diverso tipo y en distinta cantidad según la clase del correspondiente detergente o producto de limpieza.

Como antioxidante se usa con preferencia vitamina C (ácido ascórbico) y sus derivados (p.ej. palmitato de ascorbilo), vitamina E (D, L-tocoferol) y sus derivados (p.ej. acetato de tocoferilo), tocotrienoles, pero también antioxidantes de tipo sintético como BHT (butilhidroxitolueno) y BHA (butilhidroxianisol), entre otros conocidos del especialista.

5 Como complejantes se prefieren en particular los que son biodegradables, por ejemplo ácido etilendiamino succínico (EDDS, Enviomet C 140 de la firma Innospec), ácido L-glutámico, ácido N,N-diacético (GLDA, Dissolvine GL 47S de la firma Akzo-Nobel), ácido metilglícino diacético (MGDA, Trilon M de la firma BASF). También se pueden emplear complejantes clásicos no biodegradables como EDTA y NTA, entre otros, conocidos del especialista.

10 Como filtros UV se emplean preferentemente benzofenonas especiales, p.ej. ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenon-5-sulfónico (Uvinul MS 40 de la firma BASF), cinamatos como el p-metoxicinamato de etilhexilo, derivados del ácido p-aminobenzoico (PABA), entre otros, conocidos del especialista.

15 Resultan especialmente sorprendentes las propiedades reológicas de un producto abrasivo que contiene harina de mármol, cuando se usa PEG-4 amida de colza de acuerdo con la presente invención.

20 Se ha demostrado que un producto abrasivo con 40% en peso de harina de mármol y solo 2,0% en peso de PEG-4 amida de colza presenta una viscosidad muy elevada a velocidades de cizallamiento bajas o en reposo. Por ello, en particular, el producto abrasivo líquido es estable al almacenamiento durante muchos meses, incluso a temperaturas extremas de hasta 60°C. A las velocidades de cizallamiento que se alcanzan en el cuello de una botella cuando se vierte el producto tiene lugar una caída de viscosidad relativamente brusca, por lo cual el producto abrasivo parece poco viscoso. Esto facilita el enjuague de restos de producto de las superficies sanitarias cuando se usa en el hogar y además mejora la capacidad de bombeo y envasado durante la producción del abrasivo, acortando los ciclos de preparación, porque la agitación disminuye la viscosidad permitiendo que las burbujas de aire atrapadas en la masa preparada escapen rápidamente.

25 En comparación con un abrasivo convencional que contenga 40% en peso de harina de mármol y 3,3% en peso de Laureth-7 el abrasivo de la presente invención fluye mucho más rápidamente de una botella. Aun así, su estabilidad al almacenamiento es al menos tan buena como la de las lechadas abrasivas conocidas, ya que el abrasivo de la presente invención tiene una viscosidad muy elevada en reposo que retarda mucho o incluso impide completamente la tendencia a sedimentar de los materiales abrasivos dispersados.

30 Un abrasivo de la presente invención también alcanza como mínimo los valores de estabilidad a largo plazo de una lechada abrasiva conocida. Como la viscosidad elevada no garantiza por sí sola ninguna estabilidad a largo plazo, sino como mucho un mayor retardo de la tendencia a la sedimentación, debe presuponerse que el producto abrasivo de la presente invención tiene un límite de fluencia. La combinación de harina de mármol como material abrasivo y PEG-4 amida de colza, aparte del comportamiento diluyente debido al efecto de cizallamiento, puede comprender componentes elásticos que a velocidades de cizallamiento muy bajas dan como resultado un límite de fluencia como solo es conocido de polisacáridos típicos como la goma xantana, pero tienen el inconveniente de que producen hilos y difícilmente pueden enjuagarse de las superficies. Este comportamiento reológico de un producto abrasivo según la presente invención es del todo atípico y sorprendente para mezclas viscosas con concentraciones de sustancias surfactantes tan bajas como del 2,0% en peso aproximadamente.

35 El producto abrasivo según la presente invención, reproducido a continuación como ejemplo de ejecución, reúne un comportamiento perfecto para la suspensión de partículas de densidad elevada (densidad del CaCO_3 : 2,7 kg/l) - que tienen naturalmente una gran tendencia a sedimentar por efecto de la gravedad - con un comportamiento perfecto de fluencia bajo fuerzas de cizallamiento, de tal manera que el producto abrasivo puede fluir muy fácilmente durante el uso.

40 Se supone que los grupos de cabeza polares de las moléculas de PEG-4 amida de colza - es decir las amidas de ácido etoxiladas - se disponen sobre las partículas primarias de CaCO_3 (potencial zeta negativo), mientras que los radicales distantes de ácido graso de longitud C18 se agrupan intermolecularmente, uniendo entre sí las partículas primarias de CaCO_3 mediante fuerzas de interacción débil (fuerzas de Van der Waals, fuerzas de London). Así se forma una red débil aunque bastante estable, que equilibra perfectamente la receta contra la acción de la gravedad pero se rompe o deshace con el menor esfuerzo de cizallamiento, permitiendo que la receta fluya con facilidad. Esto se atribuye a la configuración cis de los dobles enlaces, que induce una ligera disociación de la débil red, pues tales moléculas son, p.ej., difíciles de cristalizar. A pesar de las cadenas C18, el aceite de colza no es sólido, sino líquido, gracias a la configuración cis de los dobles enlaces.

45 La supuesta adsorción preferente de moléculas de PEG-4 amida de colza a la superficie de las partículas de CaCO_3 como interfase, en vez de la formación de micelas, se explica por el valor HLB bastante bajo de la PEG-4 amida de colza, igual a 11 aproximadamente. Por tanto tampoco se producen efectos micelares elevadores de la viscosidad, que empeorarían la capacidad de enjuague y aumentarían de manera indeseada la adherencia del producto a las superficies cerámicas de los sanitarios. Por otro parte, el valor HLB de 11 es adecuado para eliminar por emulsión la suciedad grasienta y aceitosa, y asimismo, sobre todo, los residuos hidrófobos de jabones calcáreos al limpiar las superficies.

El comportamiento viscoelástico subjetivo que se experimenta sensorialmente trabajando con un producto abrasivo según la presente invención y que consiste en una dilución por cizallamiento en función del tiempo también se puede designar como tixotrópico.

5 La proporción de una sustancia surfactante en forma de PEG-4 amida de colza en un producto abrasivo puede variar en el intervalo a partir de 0,1 y entre 1,0 y aproximadamente 5,0% en peso. Preferiblemente se prevé un intervalo de 1,5 hasta 3,5% en peso aproximadamente y sobre todo una proporción del 2,0% en peso aproximadamente.

10 Además de materiales abrasivos como harina de cuarzo o harina de mármol y emulsionantes, una lechada abrasiva habitual del comercio también contiene generalmente colorantes, aromas, perfume y aditivos análogos para hacer el uso más agradable.

Un ejemplo de ejecución preferido de un producto abrasivo según la presente invención contiene:

15	Carbonato cálcico CaCO_3 (harina de mármol)	40,00% en peso
	PEG-4 amida de colza	2,00% en peso
	Fenoxietanol	1,00% en peso

El resto es agua y estabilizantes.

20 Mezcla de aromatizantes y colorantes y otros aditivos usuales, como p.ej. poliacrilatos y alcanolaminas.

En este ejemplo de ejecución, la relación de material abrasivo a PEG-4 amida de colza es de 20 a 1% en peso. Esta relación puede estar comprendida según la presente invención en el intervalo de 10 a 1 hasta 30 a 1% en peso.

25 La proporción de carbonato cálcico puede estar comprendida en el intervalo del 20,0% en peso hasta 50,0% en peso aproximadamente.

30 Una formulación de este tipo presenta un claro comportamiento viscoelástico, según el cual el producto abrasivo en la fase de reposo es extremadamente viscoso. La viscosidad de la formulación disminuye al someterla a fuerzas de cizallamiento. Este comportamiento es positivo de cara al uso, porque permite repartir y enjuagar la formulación muy fácilmente. De este modo se consume menos agua en comparación con una lechada abrasiva corriente. Además, tal como se dicho anteriormente, el producto abrasivo se puede elaborar de modo más sencillo y rápido, y apenas hace espuma, por lo cual se puede envasar enseguida después de la producción. Al contrario que en la lechada abrasiva utilizada hasta la fecha, con Laureth-7 como tensioactivo no iónico, no hace falta ningún aditivo antiespumante.

35 La PEG-4 amida de colza se degrada biológicamente con especial facilidad.

40 Un producto abrasivo líquido de la presente invención, con carbonato cálcico como agente abrasivo, no solo puede llevar los aditivos antedichos incluidos en el carbonato cálcico natural, sino también pequeñas cantidades de otros materiales abrasivos usuales, siempre que las propiedades de estabilidad y fluencia descritas no se vean afectadas por el carbonato cálcico.

45 Un producto abrasivo líquido de la presente invención no solo alcanza a la lechada abrasiva utilizada hasta la fecha en lo referente a las exigencias especialmente altas de estabilidad, sino que además, sobre todo, facilita el enjuague de los restos de producto. Asimismo tiene la ventaja de mejorar claramente la capacidad de producción gracias a los ciclos de elaboración reducidos del proceso por lotes.

50 La PEG-4 amida de colza también se puede usar en un detergente o en un producto de limpieza, en una proporción de 0,1% en peso hasta 5,0% en peso. En un detergente se usa preferiblemente 1,0% en peso hasta 3,0% en peso de PEG-4 amida de colza, sobre todo 1,5% en peso. En un detergente lavavajillas manual se utiliza preferiblemente 0,5% en peso hasta 2,0% en peso de PEG-4 amida de colza, sobre todo 1,0% en peso. En un limpiador universal multiuso se utiliza preferiblemente 1,0% en peso hasta 3,0% en peso de PEG-4 amida de colza, sobre todo 1,5% en peso.

55 En un limpiador WC se usa preferiblemente 0,1% en peso hasta 1,0% en peso de PEG-4 amida de colza, sobre todo alrededor del 0,5% en peso y preferiblemente 0,11% en peso. En un limpiador higiénico se usa preferiblemente 0,1% en peso hasta 1,0% en peso de PEG-4 amida de colza, sobre todo alrededor del 0,5% en peso y preferiblemente 0,11% en peso.

60 En un conocido limpiador universal multiuso, en lugar de 1,5% en peso de tensioactivo no iónico basado en cadenas alquilo saturadas C12 hasta C14 se puede emplear preferiblemente alrededor del 1,5% en peso de PEG-4 amida de colza, junto con 0,01% en peso de tocoferol como antioxidante preferido.

65 En el producto abrasivo arriba descrito el 100%, preferiblemente, de los tensioactivos no iónicos empleados hasta la fecha (Laureth-7) se sustituye por PEG-4 amida de colza de acuerdo con la presente invención. No obstante también

ES 2 629 519 T3

resulta ventajoso el empleo de una combinación de tensioactivos habituales basados en cadenas alquilo saturadas C12 hasta C14 con PEG-4 amida de colza.

5 En este caso la cantidad de PEG-4 amida de colza añadida a los tensioactivos usuales mejora sobre todo la fuerza limpiadora frente a aceites y grasas, lo cual debe atribuirse a un valor HLB relativamente bajo, como en el caso del producto abrasivo antes citado. La cantidad añadida de PEG-4 amida de colza tiene unos efectos sinérgicos con los clásicos tensioactivos provistos de cadenas alquilo saturadas C12 hasta C14, que mejoran la acción limpiadora.

10 En los detergentes o productos de limpieza corrientes se puede usar en total un 15 hasta un 20% en peso, según la categoría de producto, de tensioactivos sintéticos clásicos, es decir de tensioactivos que llevan preponderantemente cadenas alquilo saturadas C12 hasta C14. Según la presente invención, alrededor de un 5 hasta un 10% en peso, de un total aproximado de 15 a 20% en peso de tensioactivo que contiene un detergente o un producto de limpieza, se sustituye por PEG-4 amida de colza.

15 Para un contenido total aproximado del 15 al 20% en peso de tensioactivos sintéticos clásicos, alrededor de un 1,5% en peso, preferiblemente, se sustituye por PEG-4 amida de colza, conforme a la presente invención, lo cual mejora de manera sorprendente la fuerza limpiadora frente a aceites y grasas, sobre todo de los detergentes para productos textiles.

20 En un conocido limpiador multiusos a base de ácido acético, además de tensioactivos no iónicos y aniónicos usuales basados en cadenas alquilo saturadas C12 hasta C14, se emplea preferiblemente alrededor de 0,5% en peso, sobre todo 0,11% en peso de PEG-4 amida de colza, junto con 0,02% en peso de ácido ascórbico como antioxidante preferido.

25 En un conocido limpiador WC a base de ácido acético, además del tensioactivo aniónico usual basado en cadenas alquilo saturadas C12 hasta C14, se emplea preferiblemente alrededor de 0,5% en peso, sobre todo 0,11% en peso de PEG-4 amida de colza, junto con 0,025% en peso de ácido ascórbico como antioxidante preferido.

30 La relación entre la PEG-4 amida de colza empleada y el antioxidante puede estar comprendida en el intervalo de 3 hasta 200 aproximadamente, con preferencia en el intervalo de 4 hasta 5 aproximadamente y en el intervalo de 150 aproximadamente, como en el limpiador multiusos arriba citado.

35 Además de evitar las consecuencias perjudiciales explicadas al principio en relación con el suministro de los aceites tropicales de palmiste y de coco, el uso de PEG-4 amida de colza según la presente invención aporta estabilidad y reduce el consumo de agua durante el uso, la demanda de energía durante la producción y similares.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Producto abrasivo líquido que lleva PEG-4 amida de colza como sustancia surfactante junto con un material abrasivo y agua, en el cual se usa harina de mármol como agente abrasivo.
2. Producto abrasivo según la reivindicación 1, en el cual se usa 0,1% en peso hasta 5,0% en peso de sustancia surfactante.
- 10 3. Producto abrasivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se usa 1,0 hasta 5,0% en peso, con preferencia 1,5 hasta 3,5 y sobre todo 2,0% en peso aproximadamente de PEG-4 amida de colza, con harina de mármol en agua.
- 15 4. Producto abrasivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la relación de harina de mármol a sustancia surfactante es de 10 a 1 hasta 30 a 1, preferiblemente de 20 a 1.
5. Producto abrasivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se emplea fenoxietanol como conservante contra la degradación microbiológica.
- 20 6. Producto abrasivo según la reivindicación 5, en el cual se emplea 0,1 hasta 2,0% en peso, sobre todo 1,0% en peso de conservante contra la degradación microbiológica.
7. Producto abrasivo según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se usa 0,010 hasta 0,5% en peso de tocoferol y/o de ácido ascórbico como antioxidante.
- 25 8. Uso de PEG-4 amida de colza en un producto abrasivo líquido que contiene harina de mármol como agente abrasivo.
- 30 9. Uso según la reivindicación 8, de modo que la proporción de PEG-4 amida de colza está comprendida en el intervalo del 0,1% en peso hasta el 5,0% en peso.