

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 799**

51 Int. Cl.:

A47L 15/44 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
A47L 15/00 (2006.01)
A47L 15/42 (2006.01)
D06F 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.10.2013 PCT/GB2013/052685**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060738**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2013 E 13780379 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2906098**

54 Título: **Procedimiento de limpieza ultrasónico**

30 Prioridad:

15.10.2012 GB 201218415

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2018

73 Titular/es:

**RECKITT & COLMAN (OVERSEAS) LIMITED
 (100.0%)
 103-105 Bath Road
 Slough, Berkshire SL1 3UH, GB**

72 Inventor/es:

WASONGA, JOHN CHIAMA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 659 799 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

Procedimiento de limpieza ultrasónico

5 En los últimos años las presiones medioambientales y de ahorro de costes han conducido a que la industria de la limpieza a máquina automática ofrezca nuevas máquinas lavavajillas y de lavado de ropa automáticas que tienen perfiles de lavado "Eco".

Estos programas eco generalmente implican ciclos de lavado más cortos y mucho más fríos que los que han sido el caso anteriormente. Las temperaturas de lavado convencionales normalmente alcanzan los 65-70 °C en los lavavajillas y hasta 95 °C en máquinas de lavado de ropa.

10 Con esto contrastan los nuevos ciclos eco, en los que las temperaturas de lavado pueden alcanzar un máximo de solamente 30 °C. Este descenso de la temperatura de lavado puede proporcionar un ahorro significativo de energía.

15 Además, como resultado de las mismas presiones ambientales, la cantidad de agua de lavado utilizada por ciclo de lavado por las máquinas modernas también ha disminuido a un ritmo constante en los últimos años. Las nuevas máquinas lavavajillas ahora normalmente solo usan aproximadamente 5 l de agua por ciclo. Sin embargo, estos cambios han traído desafíos para las empresas de fabricación de detergentes para proporcionar detergentes de lavado de vajillas automático (LVA) y de lavado ropa que sean eficaces a estas nuevas temperaturas de ciclo más bajas. Las composiciones detergentes actuales se han optimizado para trabajar a temperaturas mucho más altas (60-70 °C).

20 Uno de los mayores desafíos dentro de todo este marco de desafíos (otros incluyen el rendimiento de enzimas y el rendimiento de tensioactivos) es cómo proporcionar un rendimiento de blanqueo eficaz a estas nuevas temperaturas de lavado más bajas.

25 Normalmente, los detergentes para lavado de vajillas y lavado de ropa automáticos incluyen un blanqueador para proporcionar un rendimiento de eliminación de manchas eficaz. Generalmente se favorecen los blanqueadores a base de oxígeno (no cloro) para su uso en LVA y lavado de ropa. Para su estabilidad, éstos se proporcionan en forma de precursor, por ejemplo, éstos incluyen compuestos a base de perácido tales como percarbonatos. El precursor se descompone in situ para generar el blanqueador (peróxido de hidrógeno) en el licor de lavado.

30 Para permitir que se produzca esta reacción a temperaturas de lavado viables pueden añadirse tanto catalizadores (por lo general de metal de transición) como activadores (por ejemplo, TAED) del blanqueo a la composición detergente. Incluso con estos aditivos esta reacción no es completamente eficaz hasta que la temperatura de reacción alcanza al menos aproximadamente 60 °C y el rendimiento del blanqueo disminuye significativamente incluso a 50 °C. Esto se debe a que la reacción de descomposición es muy sensible a la temperatura.

Es el objeto de la presente invención tratar de resolver este problema.

En su ámbito más amplio, la invención comprende el uso de energía de ultrasonidos para activar un precursor de blanqueador en un sistema de limpieza acuosa, en el que la energía de ultrasonidos no se aplica directamente a los artículos que se han de limpiar.

35 El sistema de limpieza acuosa puede comprender una máquina lavavajillas automática o una máquina de lavado de ropa automática.

El sistema de limpieza acuosa también puede comprender un pequeño dispositivo portátil para la activación del blanqueador a temperaturas bajas para el lavado de vajillas manual, el lavado de ropa a mano y la limpieza de superficies duras del hogar en general.

40 Preferentemente, el ultrasonido es capaz de activar el precursor de blanqueador a bajas temperaturas. Específicamente, baja temperatura para los fines de la presente invención significa entre 10 y 50 °C. Más específicamente significa entre 20 y 40 °C.

45 En general, el término "ultrasonido" o "ultrasónico" aplicado al sonido se refiere a cualquiera por encima de las frecuencias de sonido audible e incluye nominalmente cualquiera por encima de 20.000 Hz. Por ejemplo, las frecuencias utilizadas para las exploraciones por ultrasonidos de diagnóstico médico pueden prolongarse a 10 MHz y más.

50 Para los fines de todas las realizaciones de la presente invención, el ultrasonido se refiere a cualquier frecuencia de sonido entre 20 kHz y 1 MHz. La invención es eficaz en todo el intervalo de este espectro. Se proporciona un procedimiento ultrasónico de limpieza de vajilla sucia en una máquina lavavajillas o de lavado de ropa automática utilizando; un ciclo de lavado programado seleccionado en la máquina lavavajillas automática; una composición detergente que comprende un precursor de blanqueo; agua; y energía ultrasónica; en el que la energía ultrasónica no se aplica directamente a la vajilla o la ropa para lavar sucias y en el que la energía ultrasónica se usa para activar el blanqueador en el licor de lavado como se define en la reivindicación 1. El uso del ultrasonido en el lavado de vajillas es generalmente bien conocido. El documento EP 1 062 904 A1 desvela un procedimiento ultrasónico de

limpieza de artículos sucios. Para ejemplos, el documento WO 93/06947 desvela un sistema de lavavajillas mejorado. El documento US20070131250 A1 desvela un mecanismo de secado por ultrasonidos para un lavavajillas. El documento US 5.218.980, el documento US 3.854.998 y el documento US 3.709.732 desvelan sistemas de lavavajillas que incorporan generadores de ultrasonidos para proporcionar limpieza.

5 Una divulgación más reciente con respecto al lavado de vajillas ultrasónico es el documento US2009120474 A1.

Generalmente se acepta que los métodos de ultrasonidos trabajen proporcionando calor localizado y burbujas de cavitación que proporcionan efectos de fregado localizados.

10 La diferencia entre el uso de ultrasonidos en la técnica anterior y el uso de ultrasonidos en la presente invención es en su aplicación. En la técnica anterior el ultrasonido se ha usado para tratar directamente la superficie de la vajilla que se ha de limpiar. La vajilla sucia descansa en un medio líquido y las ondas de sonido se dirigen a la vajilla o la ropa.

15 El ultrasonido se usa en la presente invención para activar un precursor de blanqueador en el licor de lavado, después el licor de lavado se usa como normalmente dentro de la máquina lavavajillas o de lavado de ropa. Es decir, el licor puede bombearse alrededor y pulverizarse sobre los platos u otra vajilla o artículos de ropa. La energía de ultrasonidos no se usa directamente sobre la vajilla o la ropa para lavar sucias.

Sin desear quedar ligados a teoría alguna, los solicitantes creen que el ultrasonido reduce la barrera de energía para la descomposición del precursor de blanqueador. Esto permite la formación de la especie blanqueadora activa a una temperatura mucho más baja de lo que normalmente sería posible. Como alternativa, el ultrasonido puede proporcionar una vía alternativa para la descomposición.

20 El término blanqueador se refiere a un gran número de productos químicos que retiran color, blanquean o desinfectan. Existen dos clases amplias de blanqueadores comunes. Los que se basan en cloro y los basados en oxígeno.

Para los fines de la presente invención se prefieren blanqueadores a base de oxígeno.

25 La mayoría de blanqueadores a base de oxígeno se basan en peróxido de hidrógeno. Debido a su reactividad, el peróxido de hidrógeno normalmente no se usa directamente en composiciones detergentes. Normalmente se usa un precursor más estable que pueda descomponerse en peróxido de hidrógeno cuando sea necesario.

Los ejemplos no limitantes de precursores de blanqueadores a base de oxígeno habituales incluyen percarbonato de sodio, perfosfato de sodio, perborato de sodio, persulfato de sodio y peróxido de urea.

30 Otros ejemplos no limitantes son perácidos orgánicos. Estos también se usan tradicionalmente como blanqueadores en composiciones detergentes. Los ejemplos preferidos incluyen ácido perbenzoico y ácidos peroxicarboxílicos especialmente ácido mono- o diperoxiftálico, ácido 2-octildiperoxisuccínico, ácido diperoxidodecanodicarboxílico, ácido diperoxi-azelaico, ácido 6-ftalimidoperhexanoico (PAP) y ácido imidoperoxicarboxílico y los derivados y sales y mezclas de los mismos.

35 El precursor de blanqueador puede estar presente entre el 1 y el 50 % en peso de la composición detergente, preferentemente entre el 5 y el 30 % en peso y más preferentemente entre el 10 y el 25 % en peso de la composición detergente.

La cantidad de composición detergente utilizada por ciclo de lavado puede ser de entre 5 y 100 g, preferentemente de entre 10 y 75 g y mucho más preferentemente entre 15 y 50 g por ciclo de lavado.

40 La presente invención no se limita a precursores de blanqueadores particulares y también puede usarse con una combinación de dos o más precursores de blanqueadores diferentes.

Se ha descubierto que el uso de ultrasonidos estimula la formación de blanqueador a temperaturas más bajas. Los solicitantes han descubierto aumentos significativos en el poder blanqueador mediante la utilización de energía de ultrasonidos en precursores de blanqueadores disueltos.

45 El procedimiento de limpieza por ultrasonidos es eficaz en un intervalo amplio de temperaturas. El procedimiento desvelado puede ser eficaz incluso cuando se usan ciclos "ECO" de baja temperatura en máquinas más nuevas.

El procedimiento descrito puede ser eficaz cuando se seleccionan temperaturas de lavado inferiores a 50 °C. El procedimiento puede usarse incluso cuando se seleccionan temperaturas de lavado inferiores a 40 °C.

El procedimiento descrito puede ser eficaz entre 10 y 75 °C, más preferentemente entre 20 y 50 °C y mucho más preferentemente entre 30 y 40 °C.

50 El procedimiento incluye preferentemente un activador de blanqueador. Un activador de blanqueador preferido es tetraacetil etilen diamina (TAED).

Otros activadores de blanqueadores que pueden incluirse son uno o más de un N- o O-acil compuesto, una alquilen diamina acilada, tetra acetil glicourilo, hidantoína N-acilada, hidrazina, triazol, hidratrizina, urazol, di-cetopiperazina, sulfurilamida, cianurato, un anhídrido de ácido carboxílico, sulfonato de sodio-acetoxi-benceno, sulfonato de sodio-benzoiloxi benceno (BOBS), sulfonato de sodio-lauroiloxi-benceno (LOBS), sulfonato de sodio-isononanoiloxi benceno (iso-NOBS), derivados de azúcar acilados, pentaglicosa y sulfonato de sodio-nonanoiloxi benceno (NOBS) o combinaciones de los mismos.

El activador de blanqueador puede estar presente entre el 0,1 y el 5 % en peso de la composición detergente.

El procedimiento puede incluir el uso de un catalizador de blanqueo. Puede usarse cualquier catalizador de blanqueo adecuado, por ejemplo, acetato de manganeso, oxalato de manganeso o complejos de manganeso dinucleares tales como los descritos en el documento EP-A-1.741.774.

El catalizador de blanqueo puede estar presente entre el 0,01 y el 1 % en peso de la composición detergente.

Puede usarse cualquier composición detergente adecuada para su uso en una máquina automática o lavavajillas que comprenda un precursor de blanqueador en el presente procedimiento. Pueden encontrarse composiciones de LVA de ejemplo que pueden usarse en la presente invención en el documento WO 2008/075084. Éstas se incorporan en el presente documento por referencia.

La composición detergente comprende uno o más de los siguientes componentes adicionales, colorante, aglutinante, adyuvante de detergencia, tensioactivo, conservante, perfume, fosfonato y/o polímeros.

Las composiciones utilizadas son preferentemente sin fosfatos.

Un ejemplo comercial adecuado de formulaciones de lavado de vajillas sería la marca de pastillas de lavavajillas Finish™.

En un tercer aspecto, se proporciona un lavavajillas automático que comprende una fuente de ultrasonidos, en el que el emisor de ultrasonidos se sitúa de manera que el ultrasonido emitido no entre en contacto con los artículos que se han de limpiar directamente.

Preferentemente, el emisor se sitúa en el sistema de flujo de agua, de manera que el licor de lavado realice ciclos pasando por el emisor muchas veces durante el ciclo de lavado. Esto también garantiza que el ultrasonido no entre en contacto con los artículos que se han de limpiar.

Preferentemente, el emisor solo se activará durante los ciclos de lavado a baja temperatura.

Experimental

La activación de los precursores de blanqueadores por ultrasonidos se estudió a través del análisis por IR de la degradación de un colorante, Naranja II. El precursor y el colorante se colocan juntos en una celda de IR y se monitoriza la pérdida de color del colorante en el tiempo.

La pérdida de color del colorante se correlaciona con la activación del precursor de blanqueador en las especies blanqueadoras activas, ya que el blanqueador activo degrada rápidamente el colorante.

Los resultados pueden observarse en la tabla a continuación:

Frecuencia	Temperatura	Contenido	% de Degradación del colorante
Control - Sin ultrasonido	40 °C	Blanco	0 %
	40 °C	PCB/TAED	44 %
	30 °C	PCB/TAED	22 %
	20 °C	PCB/TAED	10 %
20 kHz	40 °C	Blanco	N/A
	40 °C	PCB/TAED	76 %
	30 °C	PCB/TAED	79 %
	20 °C	PCB/TAED	81 %
580 kHz	40 °C	Blanco	11 %
	40 °C	PCB/TAED	78 %
	30 °C	PCB/TAED	39 %
	20 °C	PCB/TAED	21 %
864 kHz	40 °C	Blanco	13 %
	40 °C	PCB/TAED	71 %
	30 °C	PCB/TAED	55 %

(continuación)

Frecuencia	Temperatura	Contenido	% de Degradación del colorante
	20 °C	PCB/TAED	15 %

5 Se calentaron 39 ml de agua obtenida por ósmosis inversa a 5 °C por encima de la temperatura experimental. Se añadieron 5 ml de solución de TAED (concentración final 0,144 g/l) al agua, seguidos de 1 ml de solución de naranja II (concentración final 2 ppm) y, por último, 5 ml de solución de percarbonato (concentración final 0,564 g/l). Se aplicó ya sea ultrasonido o agitación con la temperatura de reacción mantenida a 40, 30 o 20 °C ± 1 °C.

Las muestras se tomaron a los 30 minutos y la absorbancia se midió a 482 nm.

En los controles de blanco: las soluciones de TAED y percarbonato se reemplazaron con 6 ml de agua y 4 ml de solución de carbonato de sodio (concentración final 0,32 g/l, para ajustar el pH a >10).

El volumen total de cada experimento fue de 50 ml.

10 El pH inicial de los experimentos de TAED/PCB fue de 10,1-10,4. Para los blancos (con carbonato de sodio añadido) fue de 10,3-10,5.

15 La potencia transferida al sistema experimental por el ultrasonido se determinó por medio de mediciones calorimétricas. Se usaron dos fuentes diferentes para la generación del ultrasonido. El sonido de 20 kHz se produjo mediante una sonda de Sonic & Materials Inc., n.º VCX600 y las dos frecuencias más altas por un generador de frecuencia Meinhardt Ultraschalltechnik n.º HM8001-2 en combinación con un amplificador de potencia n.º M11-010.

Los dos dispositivos produjeron salidas de potencia bastante diferentes, la señal de 20 kHz proporcionó 21 vatios al sistema experimental, mientras que el generador de frecuencia más altas proporcionó 0,8-1,2 vatios, mucho menos, al sistema experimental.

20 Esto puede proporcionar la explicación para el aumento notable en el rendimiento a temperaturas más bajas (20 °C) que mostró la señal de 20 kHz.

Los resultados demuestran claramente el poder activación del ultrasonido a bajas temperaturas haciendo de esta una forma muy eficaz de aumentar el rendimiento de limpieza en el lavado de vajillas automático en condiciones ECO.

25 Los resultados también muestran que el rendimiento de blanqueo en última instancia puede controlarse a través del control de la potencia del ultrasonido utilizado.

Preferentemente, la energía ultrasónica aplicada al licor de lavado fue de al menos 0,5 vatios según se midió colorimétricamente.

30 Preferentemente, la energía ultrasónica aplicada al licor de lavado estaba en el intervalo entre 0,5 y 100 vatios, más preferentemente entre 10 y 50 vatios y mucho más preferentemente entre 20 y 30 vatios según se midió colorimétricamente.

Las cifras de potencia anteriores se basan en las utilizadas en el baño de ensayo (~3,5-4 l).

35 Si el emisor se ha de usar dentro de un espacio confinado dentro del dispositivo, tal como un tubo, fluyendo el licor de lavado pasando por el emisor muchas veces durante el procedimiento de lavado para la activación continua, pueden ser necesarios niveles de energía mucho más bajos. La energía ultrasónica suministrada fue de entre 1 mW y 1 W, preferentemente de entre 10 mW y 500 mW y mucho más preferentemente entre 50 mW y 200 mW.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento ultrasónico de limpieza de vajilla sucia en una máquina lavavajillas automática o de limpieza de artículos de ropa sucia en una máquina de lavado de ropa utilizando;
- 5 1) un ciclo de lavado programado seleccionado en la máquina lavavajillas o de lavado de ropa automática;
 2) una composición detergente que comprende un precursor de blanqueador;
 3) agua; y
 4) energía ultrasónica que tiene una frecuencia de entre 20 kHz y 1 MHz;
- 10 en el que un emisor de energía de ultrasonidos se sitúa dentro del sistema de circulación de agua de la máquina y la energía ultrasónica no se aplica directamente a la vajilla o la ropa sucias, y en el que la energía ultrasónica se usa para activar el precursor de blanqueador en el licor de lavado, creándose el licor de lavado a partir de la adición de la composición detergente al agua, en el que la energía ultrasónica tiene una potencia de entre 1 mW y 1 W.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la energía ultrasónica tiene una potencia de entre 10 mW y 500 mW.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la energía ultrasónica tiene una potencia de entre 50 mW y 200 mW.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el precursor de blanqueador es un precursor de blanqueador de oxígeno.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el precursor de blanqueador es un percarbonato.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el precursor de blanqueador es percarbonato de sodio.
- 20 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura del licor de lavado es inferior a 50 °C durante todo el ciclo de lavado.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura del ciclo de lavado es inferior a 45 °C durante todo el ciclo de lavado preprogramado.
- 25 9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición detergente comprende un catalizador de blanqueo, preferentemente en el que el catalizador de blanqueo es oxalato de manganeso.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición detergente comprende un activador de blanqueador.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el activador de blanqueador es TAED.
- 30 12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición detergente comprende uno o más de los siguientes componentes: colorante, aglutinante, adyuvante de detergencia, tensioactivo, conservante, perfume, fosfonato o polímero.
- 35 13. Una máquina lavavajillas automática que comprende un emisor de energía de ultrasonidos, en la que el emisor de ultrasonidos se sitúa de manera que la energía de ultrasonidos emitida no pueda encontrar los artículos a limpiar directamente sino que se sitúa dentro del sistema de circulación de agua de la máquina, y en la que el emisor de ultrasonidos se diseña para emitir ultrasonido con una frecuencia de entre 20 kHz y 1 MHz y para activar un precursor de blanqueador en un licor de lavado que se crea a partir de la adición de una composición detergente al agua en la máquina, en la que la energía ultrasónica tiene una potencia de entre 1 mW y 1 W.
- 40 14. El uso de ultrasonidos que tiene una frecuencia de entre 20 kHz y 1 MHz para activar un precursor de blanqueador en una máquina lavavajillas automática o máquina de lavado de ropa automática, en el que la energía ultrasónica no se aplica directamente a los artículos a limpiar, sino que se sitúa dentro del sistema circulación de agua de la máquina, en el que la energía ultrasónica tiene una potencia de entre 1 mW y 1 W.