



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 336 799**

51 Int. Cl.:

C11D 1/72 (2006.01)

C11D 3/34 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05012166 .4**

96 Fecha de presentación : **07.06.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1607468**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.12.2005**

54

Título: **Agente para el aclarado por enjuagado, que contiene poliálquiléteres.**

30

Prioridad: **16.06.2004 DE 10 2004 029 066**
30.09.2004 DE 10 2004 047 553

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2010

73

Titular/es: **Cognis IP Management GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72

Inventor/es: **Böhme, Corinna;**
Raths, Hans-Christian;
Weuthen, Manfred y
Albers, Thomas

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 336 799 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

Agente para el aclarado por enjuagado, que contiene poliálquiléteres.

5 La presente solicitud se refiere a agentes para el aclarado por enjuagado, especialmente se refiere a agentes para el aclarado por enjuagado destinados al fregado a máquina de la vajilla conteniendo los agentes poliálquiléteres, así como al empleo de tales poliálquiléteres.

10 Los agentes para el aclarado por enjuagado usuales en el comercio representan, de manera usual, mezclas constituidas por tensioactivos no iónicos, que forman poca espuma, de manera típica constituidas por polietileno/polipropileno-glicoléteres de alcoholes grasos, solubilizantes (por ejemplo el sulfonato de cumol), ácidos orgánicos (por ejemplo el ácido cítrico) y disolventes (por ejemplo el etanol). La tarea de estos agentes consiste en influenciar la tensión superficial en la superficie límite del agua de tal manera, que pueda escurrirse de los artículos fregados en forma de una película coherente, tan delgada como sea posible, de modo que en el proceso subsiguiente de secado no queden remanentes gotas de agua, tiras o películas. Tales agentes son conocidos, por ejemplo, por las publicaciones DE 15 4323252 y EP 1306422. En este caso se presenta, sin embargo, la constante necesidad de mejorar el rendimiento del aclarado por enjuagado. Por otra parte, en los últimos años han aparecido en el mercado, cada vez en mayor medida, formulaciones de agentes de limpieza multifuncionales, que proporcionarían, además de un rendimiento de limpieza, así mismo, al menos, una utilidad adicional, por ejemplo el aclarado por enjuagado y/o el desdurecimiento del agua para el enjuagado (los productos denominados 2-en-1 o bien 3-en-1). Los productos combinados constituidos por agentes limpiadores para la vajilla con agentes para el aclarado por enjuagado incorporados son empleados cada vez en mayor medida tanto en el hogar así como en el sector industrial. En los agentes para el aclarado por enjuagado domésticos se dosifican por separado los agentes para el aclarado por enjuagado, por regla general, como paso previo a la limpieza y son liberados en la cámara de enjuagado después del proceso enjuagado previo y del proceso de limpieza 20 aproximadamente entre 40°C y 65°C. En el caso de los agentes combinados para el fregado de la vajilla (por ejemplo tabletas o polvos "2 en 1" o bien "3 en 1") se formula el agente para el aclarado por enjuagado junto con el agente de limpieza pero es liberado de tal manera que éste actúe sólo en el proceso de aclarado por enjuagado, lo cual facilita la manipulación y la dosificación del agente de limpieza.

30 En base a estas nuevas formulaciones tienen que desarrollarse agentes para el aclarado por enjuagado alternativos, que correspondan a las exigencias de los productos multifuncionales sin que se produzca una disminución del rendimiento del aclarado por enjuagado. Por otra parte existe la necesidad de encontrar agentes para el aclarado por enjuagado con una mayor eficacia.

35 La tarea de la presente invención consistía en proporcionar agentes para el aclarado por enjuagado con un rendimiento mejorado del aclarado por enjuagado, que pudiesen formularse simultáneamente también para proporcionar productos multifuncionales.

40 El objeto de la presente invención, en su primera forma de realización, está constituido por agentes para el aclarado por enjuagado, que contienen, al menos, a) agua, b) un poliálquiléter insoluble en agua, cuyo componente alcohólico contenga al menos dos grupos hidroxilo y entre tres y seis átomos de carbono y cuyo resto alquilo o bien cuyo resto alqueno esté elegido entre restos con 10 hasta 22 átomos de carbono saturados y/o no saturados, ramificados o no ramificados, y c) un solubilizante y d) opcionalmente un ácido, de manera preferente un ácido orgánico, de manera especial un ácido carboxílico. Por otra parte es preferente que los agentes para el aclarado por enjuagado contengan además un disolvente no acuoso.

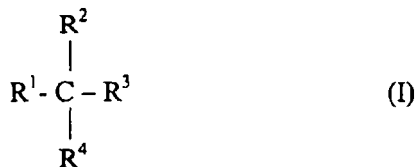
45 Los agentes para el aclarado por enjuagado, de conformidad con la invención, se caracterizan por el contenido en poliálquiléteres b). Tales éteres son conocidos en sí mismos, haciéndose referencia en este caso, por ejemplo, a la divulgación de la solicitud de patente internacional WO 03/040072, en la que se describe un procedimiento especial de fabricación para tales éteres. Los poliálquiléteres de conformidad con la invención presentan un componente (poli) alcohol y uno o varios restos alquilo. El componente alcohólico del poliálquiléter se elige, de manera preferente, entre el grupo constituido por el butanodiol, el pentanodiol, el hexanodiol, la glicerina, la diglicerina, el neopentilglicol, la pentaeritrita y el trimetilolpropano. El poliol preferente en el sentido de las enseñanzas técnicas presentes está constituido por la glicerina.

50 Los restos alquilo del polioléter se elige, de manera preferente, entre los restos alquilo con 14 hasta 22, de manera preferente con 14 hasta 18 átomos de carbono saturados y/o no saturados, ramificados o no ramificados. En este caso son especialmente preferentes los restos alquilo con 14 hasta 22, de manera preferente con 14 hasta 18 átomos de carbono. De igual modo, son preferentes los agentes que presenten poliálquiléteres a base de restos alquilo saturados, no ramificados. La obtención de los poliálquiléteres puede llevarse a cabo de conformidad con todas las vías conocidas por el técnico en la materia, siendo preferentes aquellos éteres que hayan sido preparados de conformidad con el procedimiento de la solicitud de patente internacional WO 03/040072. En este caso se desprotoniza, de conformidad con las enseñanzas de este documento, un poliol con una base, de manera preferente con un óxido, con un carbonato o con un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo y (a) se elimina el agua que se forma 55 en este caso de manera continua a partir de la mezcla de la reacción y a continuación se hace reaccionar el poliol desprotonizado con alquil(éter)sulfatos y/o con alquenil(éter)sulfatos o (b) se combina el poliol desprotonizado, tras la adición de una base, preferentemente de un óxido, de un carbonato o de un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, con éteres de alquilo del ácido sulfúrico y el agua formada se elimina continuamente de la mezcla de la

ES 2 336 799 T3

reacción, precipitando la sal de sulfato que está contenida en el producto de la reacción, una vez realizada la reacción, por medio de la adición de 10 hasta 20 moles, de manera preferente de 11 hasta 15 y, de manera especial, de 12 hasta 13 moles de agua, por mol de alquil(éter)sulfato, de alqueni(éter)sulfato o de ésteres de alquilo del ácido sulfúrico a una temperatura comprendida entre 50 y 100 y, de manera preferente, comprendida entre 80 y 90°C y se separa el poli(al)alquiléter obtenido, de manera en sí conocida, de la fase acuosa y de la fase sólida.

Los poli(al)alquiléteres, que son empleados de conformidad con la invención, siguen de manera preferente la fórmula general (I)



en la que R¹, R², R³ y R⁴ presentan, de manera independiente entre sí, el significado de OR⁵, CH₂-OR⁵, OH, CH₃, C₂H₅ o H. En este caso R⁵ significan, respectivamente, de manera independiente entre sí, un átomo de hidrógeno o un resto alquilo o bien un resto alqueni(éter) con 12 hasta 22 átomos de carbono, saturado, no saturado, ramificado o no ramificado, siendo glicerina el componente alcohólico del poli(al)éter. En este caso los poli(al)alquiléteres pueden presentar también mezclas de los diversos restos alquilo o bien de los diversos restos alqueni(éter). Los poli(al)alquiléteres, que son empleados en los agentes de conformidad con la invención, pueden estar eterificados de manera total o de manera parcial. De igual modo, pueden ser empleadas también mezclas de poli(al)alquiléteres parcialmente eterificados y totalmente eterificados. En función de su obtención puede estar contenida también una pequeña proporción de polioles no eterificados, sin que su proporción sobrepase, por regla general, un 5% en peso, referido a la cantidad de éteres. Son especialmente preferentes aquellos agentes en los que los poli(al)alquiléteres presenten respectivamente, al menos, además una función OH libre. Cuando estén contenidos polioles con más de dos grupos hidroxilo, serán preferentes también mezclas de los monoéteres y de los diéteres.

Los poli(al)alquiléteres especialmente preferentes son los monoéteres y/o los diéteres de glicerina, presentando el resto alquilo entre 14 y 18 y, de manera preferente, entre 16 y 18 átomos de carbono así como los monoéteres de pentaeritrita con restos alquilo que contengan entre 16 y 18 átomos de carbono. Es muy especialmente preferente un monoalquiléter de pentaeritrita, cuyo grupo alquilo contenga 18 átomos de carbono. En este caso son preferentes respectivamente aquellos compuestos que únicamente contengan grupos alquilo saturados, no ramificados.

Los éteres de glicerina han sido divulgados en las publicaciones DE 161 7 213 y DE 394 3 070.

Los poli(al)alquiléteres, que son empleados en los agentes de conformidad con la invención, son insolubles en agua, es decir que a 21°C se disuelven en agua únicamente en un 10% en peso como máximo, de manera preferente en un 5% en peso como máximo. Por consiguiente tienen que ser aportados solubilizantes c).

Los solubilizantes son, por regla general, productos tensioactivos, que disuelven o que hacen que sean emulsionables en un disolvente determinado a otros compuestos que son prácticamente insolubles en este disolvente (solubilización). En este caso es especialmente preferente el sulfonato de cumol. Sin embargo son adecuados también otros solubilizantes adecuados, por ejemplo los sulfatos de n-alquilo con 6 hasta 10 átomos de carbono no ramificados tales como los que han sido divulgados en la publicación DE 44 01 235. Por otra parte, también son adecuados los alcoholes alifáticos de cadena corta tales como, por ejemplo, el etanol, el propanol o el butanol, o bien sus isómeros, puesto que también estos compuestos tienen un efecto solubilizante y pueden ser empleados por consiguiente en el sentido de las enseñanzas de la presente invención a título de componente c).

De la misma manera, los agentes para el aclarado por enjuagado acuosos, de conformidad con la invención, pueden contener también disolventes no acuosos. En este caso son especialmente adecuados los polietilenglicoles, de manera preferente con pesos moleculares comprendidos entre 600 y 25.000 o mezclas de estos compuestos.

Es opcional, pero preferente, el empleo concomitante de un ácido d) en los agentes para el aclarado por enjuagado de conformidad con la invención. En este caso entran en consideración de manera especial los ácidos (carboxílicos) orgánicos. Como ácidos dicarboxílicos o tricarboxílicos orgánicos con 2 hasta 6 átomos de carbono, entran en consideración, por ejemplo, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, siendo preferente sin embargo el ácido cítrico. Así mismo son adecuadas en el ámbito de las presentes enseñanzas técnicas, las mezclas constituidas por sustancias individuales diferentes de los grupos a), b), c) y/o d) o bien e).

Por otra parte, los agentes para el aclarado por enjuagado pueden contener otros productos auxiliares y aditivos adicionales. En este caso deben citarse de manera especial los tensioactivos y, concretamente, los tensioactivos tanto no iónicos, como aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos. En este caso es preferente el empleo concomitante de tensioactivos no iónicos, por ejemplo elegidos entre el grupo formado por los alcoxilatos de los alcoholes grasos, de

ES 2 336 799 T3

manera preferente del grupo formado por los etoxilatos de los alcoholes grasos, los hidroxíteres mixtos o los alquil (oligo)glicósidos.

Los agentes para el aclarado por enjuagado de la presente invención, en el sentido de la primera forma de realización, son acuosos, pudiendo estar situada la proporción en agua en el intervalo comprendido entre un 10 y un 90% en peso, referido al agente. Los agentes para el aclarado por enjuagado acuosos contienen a los poliialquiléteres preferentemente en cantidades comprendidas entre un 1 y un 50% en peso, de manera preferente en cantidades comprendidas entre un 2 y un 45% en peso y, de manera especial, en cantidades comprendidas entre un 5 y un 35% en peso. El solubilizante está contenido en cantidades comprendidas entre un 1 y un 25% en peso, de manera preferente en cantidades comprendidas entre un 1 y un 5% en peso y el disolvente no acuoso está contenido en cantidades comprendidas entre un 1 y un 50% en peso, de manera preferente en cantidades comprendidas entre un 1 y un 35% en peso. Los ácidos están contenidos, de manera típica, en cantidades de hasta un 10% en peso.

De manera usual, los agentes para el aclarado por enjuagado, de conformidad con la invención, son aportados por separado a la máquina para el fregado de la vajilla. Sin embargo, los agentes son adecuados también para ser incorporados en forma de mixturas, por ejemplo en formulaciones líquidas de agentes de limpieza, especialmente en agentes para el fregado de la vajilla y, de manera preferente, en agentes para el fregado a máquina de la vajilla.

Otro objeto de la presente invención se refiere a los agentes, que contienen poliialquiléteres de conformidad con la descripción precedente, al menos un enzima y, al menos, un agente de blanqueo así como, de manera opcional, otros agentes auxiliares y aditivos.

En este caso puede tratarse tanto de agentes sólidos como también de agentes líquidos o en forma de gel. Estos agentes contienen a los poliialquiléteres a título de aditivo para el aclarado por enjuagado. De manera típica, en este caso se trata de agentes para el fregado a máquina de la vajilla, de manera especial se trata de aquellos con propiedades multifuncionales. Los agentes pueden ser empleados sin embargo también en agentes para el fregado a mano de la vajilla. Estos agentes contienen a los poliialquiléteres, de conformidad con la invención, preferentemente en cantidades comprendidas entre un 0,1 hasta como máximo un 50% en peso. Un intervalo preferente se refiere en este caso al contenido comprendido entre un 1 y un 35% en peso. Además de la presencia de los poliialquiléteres es obligatorio un contenido en al menos un enzima y, al menos, un agente de blanqueo.

Como enzimas entran en consideración aquellos de las clases de las proteasas, de las lipasas, de las amilasas, de las celulasas o bien sus mezclas. Son adecuados de una manera especialmente buena los productos activos enzimáticos obtenidos a partir de cepas de bacterias o de hongos tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* y *Strptomyces griseus*. De manera preferente, son empleadas las proteasas del tipo subtilisina y, de manera especial, las proteasas que se obtienen a partir de *Bacillus lentes*. Así mismo, pueden ser empleadas mezclas de los enzimas. Su proporción puede estar comprendida entre aproximadamente un 0,1 y un 10, de manera preferente entre un 0,2 y un 5% en peso. Sin embargo puede ser ventajoso también que los agentes presenten desde un 0,2 hasta un 6 o bien desde un 1 hasta un 5% en peso de enzimas. Los enzimas pueden estar adsorbidos sobre materiales de carga o pueden estar incrustados en sustancias de recubrimiento para su protección contra una descomposición prematura.

Como agentes de blanqueo pueden ser empleados los boratos en sí conocidos, los compuestos de peróxido y los agentes de blanqueo, clorados, solos o en combinación. Entre los compuestos que sirven como agentes de blanqueo peroxi tienen un significado especial el tetrahidrato de perborato de sodio y el monohidrato de perborato de sodio. Otros agentes de blanqueo son, por ejemplo, el peroxicarbonato, el citratoperhidrato así como las sales perácidas de los perácidos, suministradoras de H₂O₂ tales como los perbenzoatos, los peroxifalatos o el ácido diperoxidodecanodioico. Estos agentes de blanqueo son empleados usualmente en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 40% en peso. Es preferente el empleo del monohidrato del perborato de sodio en cantidades comprendidas entre un 5 y un 20% en peso y, de manera especial, comprendidas entre un 5 y un 15% en peso. Por otra parte es preferente el empleo del percarbonato de sodio en combinación con alquiloligoglicósidos y/o con alqueniloligoglicósidos.

Los agentes de fregado y de limpieza de conformidad con la invención, en el sentido de la segunda forma de realización, pueden contener a título de otros componentes usuales o bien a título de productos auxiliares y de productos aditivos, por ejemplo solubilizantes como los que han sido descritos precedentemente, de manera especial sin embargo alcoholes inferiores, tales como el etanol, el alcohol isopropílico, el etilenglicol, el propilenglicol, el butilenglicol, el dietilenglicol, el monobutíler de propilenglicol, el glicoléter de polietileno o bien el glicoléter de polipropileno, de manera preferente con pesos moleculares comprendidos entre 600 y 1.500, como máximo de hasta 5.000, o de manera especial el butildiglicol. Así mismo son adecuados los polietilenglicoles de elevado peso molecular con pesos moleculares por encima de 25.000.

En muchos casos es deseable un efecto bactericida adicional, con lo que los agentes de fregado y de limpieza pueden contener tensioactivos catiónicos o biocidas, por ejemplo glucoprotamina. Los adyuvantes adecuados son las zeolitas, los silicatos estratificados, los fosfatos así como el ácido etilendiaminotetraacético, el ácido nitrilotriacético, el ácido cítrico y sus sales, así como los ácidos fosfónicos inorgánicos y sus derivados.

Como agentes espesantes pueden ser empleados, por ejemplo, el aceite de ricino endurecido, las sales de los ácidos grasos de cadena larga, que son empleadas, de manera preferente, en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 5% en peso y, de manera especial, en cantidades comprendidas entre un 0,5 y un 2% en peso, por ejemplo el estearato de

ES 2 336 799 T3

sodio, de potasio, de aluminio, de magnesio y de titanio o las sales de sodio y/o de potasio del ácido behénico, así como otros compuestos polímeros. A estos últimos pertenecen, de manera preferente, la polivinilpirrolidona, los uretanos y las sales de los policarboxilatos polímeros, de manera especial los poliacrilatos homopolímeros o copolímeros, los polimetacrilatos y, de manera especial, los copolímeros del ácido acrílico con el ácido maleico, preferentemente aquellos con un 50 hasta un 10% en peso de ácido maleico. El peso molecular relativo de los homopolímeros se encuentra comprendido, en general, entre 1.000 y 100.000, el de los copolímeros se encuentra comprendido entre 2.000 y 200.000, de manera preferente se encuentra comprendido entre 50.000 y 120.000, referido al ácido libre. Así mismo son especialmente adecuados también los poliacrilatos solubles en agua, que estén reticulados por ejemplo aproximadamente con un 1% de un polialiléter de la sucrosa y que tengan un peso molecular relativo por encima de 1.000.000. Los poliacrilatos reticulados son empleados, de manera preferente, en cantidades no superiores a un 1% en peso, de manera especialmente preferente en cantidades comprendidas entre un 0,2 y un 0,7% en peso. Por otra parte, los agentes pueden contener fosfatos.

Además de los productos auxiliares y aditivos que han sido descritos precedentemente, los agentes pueden contener también tensioactivos elegidos entre los tensioactivos aniónicos, catiónicos, zwitteriónicos o no iónicos solos o en combinación. En este caso, estos tensioactivos pueden estar contenidos, en suma, en cantidades comprendidas entre un 1 y un 25% en peso, referido al peso del agente.

Los agentes de fregado y de limpieza, de conformidad con la invención, pueden contener, de manera preferente, tensioactivos no iónicos. Los ejemplos típicos de los tensioactivos no iónicos son los alcoxilatos de los alcanoles, los alcoxilatos cerrados en los grupos extremos de alcanoles sin grupos OH libres, los ésteres de alquilo inferiores de los ácidos grasos alcoxilados, los óxidos de amina, los alquilfenolpoliglicoléteres, los ésteres de poliglicol de los ácidos grasos, los poliglicoléteres de las amidas de los ácidos grasos, los poliglicoléteres de las aminas grasas, los triglicéridos alcoxilados, los éteres mixtos o bien los formales mixtos, las N-alquilglucamidas de los ácidos grasos, los hidrolizados de proteína (especialmente los productos vegetales a base de trigo), los ésteres de polioliol de los ácidos grasos, los ésteres sacáricos, los ésteres de sorbitán y los polisorbatos. En tanto en cuanto los tensioactivos no iónicos contengan cadenas de poliglicoléter, éstas pueden presentar una distribución de los homólogos convencional, presentando preferentemente, sin embargo, una distribución acotada de los homólogos. Son preferentes los otros tensioactivos no iónicos elegidos entre el grupo formado por los alcoxilatos de alcanoles, especialmente los éteres de polietilenglicol/polipropilenglicol de alcoholes grasos (FAEO/PO) o bien los éteres de polipropilenglicol/polietilenglicol de alcoholes grasos (FA-PO/EO), los alcoxilatos cerrados en los grupos extremos de alcanoles, especialmente los éteres de polietilenglicol/polipropilenglicol de alcoholes grasos cerrados en los grupos extremos o bien los éteres de polipropilenglicol/polietilenglicol de alcoholes grasos cerrados en los grupos extremos y los ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos y los óxidos de aminas. Por otra parte puede ser preferente el empleo de alquiloligoglicósidos y/o de alqueniloligoglicósidos.

Los tensioactivos no iónicos pueden estar contenidos en los agentes de fregado y de limpieza de conformidad con la invención en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 15% en peso, de manera preferente en cantidades comprendidas entre un 0,5 y un 10% en peso, de manera especial en cantidades comprendidas entre un 1 y un 8% en peso, calculado como sustancia activa, referido al agente.

De conformidad con la presente invención, los agentes de fregado y de limpieza, de conformidad con la invención, pueden contener también tensioactivos aniónicos. Ejemplos típicos de los tensioactivos aniónicos son los jabones, los alquilbencenosulfonatos, los alcanosulfonatos secundarios, los olefinasulfonatos, los alquilétersulfonatos, los glicerinétersulfonatos, los α -metilétersulfonatos, los ácidos sulfograsos, los sulfatos de alquilo y/o los sulfatos de alquenilo, los alquilétersulfatos, los étersulfatos de glicerina, los hidroxilétersulfatos mixtos, los monoglicérido(éter)sulfatos, los (éter)sulfatos de amidas de los ácidos grasos, los monoalquilsulfosuccinatos y los dialquilsulfosuccinatos, los monoalquilsulfosuccinatos y los dialquilsulfosuccinatos, los sulfotriglicéridos, los jabones de amidas, los ácidos etercarboxílicos y sus sales, los isetionatos de los ácidos grasos, los sarcosinatos de los ácidos grasos, los tauridos de los ácidos grasos, los N-acilaminoácidos tales como por ejemplos los lactilatos de acilo, los tartratos de acilo, los glutamatos de acilo y los aspartatos de acilo, los sulfatos de alquiloligoglicósido, los condensados de ácidos grasos con proteínas (especialmente los productos vegetales a base de trigo) y los alquil(éter)fosfatos. En tanto en cuanto los tensioactivos aniónicos contengan cadenas de poliglicoléter, estos tensioactivos pueden presentar una distribución de los homólogos convencional, presentando sin embargo, de manera preferente, una distribución de los homólogos acotada. De manera preferente, los tensioactivos aniónicos se eligen entre el grupo que está formado por los alquilsulfatos y/o por los alquenilsulfatos, los alquilétersulfatos, los alquilbencenosulfonatos, los monoglicérido(éter)sulfatos y los alcanosulfonatos, de manera especial los sulfatos de alcoholes grasos, los étersulfatos de alcoholes grasos, los alcanosulfonatos secundarios y los alquilbencenosulfonatos lineales.

En tanto en cuanto estén contenidos tensioactivos aniónicos, los agentes de fregado y de limpieza pueden contener entre un 0,01 y un 20% en peso, de manera preferente entre un 0,25 y un 15% en peso, de manera especial entre un 0,4 y un 10% en peso de tensioactivos aniónicos, calculado como sustancia activa, referido al agente. Los agentes auxiliares y aditivos así como por el agua pueden representar el resto hasta el 100% en peso.

Por otra parte, pueden estar contenidos, además, otros agentes auxiliares, tales como por ejemplo sales inorgánicas, tales como los sulfatos, los cloruros, los carbonatos o bien los hidrógenocarbonatos. Así mismo puede ser ventajoso el empleo concomitante de silicatos.

ES 2 336 799 T3

Los agentes de limpieza de la presente invención, en su segunda forma de realización, son comercializados o bien son fabricados de manera preferente en forma sólida, abarcando esta forma cualquier tipo de polvos, de granulados así como también tabletas y cuerpos moldeados similares.

5 Lo esencial consiste en que estos agentes sólidos contengan a los poliálquiléteres, que han sido descritos precedentemente, de manera preferente en cantidades comprendidas entre un 1 y un 45% en peso, de manera especial en cantidades comprendidas entre un 1 y un 30% en peso y, de manera especialmente preferente, en cantidades comprendidas entre un 1 y un 25% en peso.

10 La obtención de tales agentes sólidos puede llevarse a cabo en este caso según todas las vías conocidas por el técnico en la materia para esta finalidad, por ejemplo por medio de una granulación, de una extrusión, de un secado por pulverización, de una granulación en lecho fluidificado, de una aglomeración por prensado, de una compactación por medio de cilindros, por medio de una pelletización o por medio de un entabletado. Los agentes de limpieza sólidos en el sentido de la presente invención contienen, además de los poliálquiléteres, también otros componentes, preferentemente tensioactivos, adyuvantes y agentes auxiliares o aditivos. Con relación a los detalles y a la caracterización de estos componentes se hará referencia a la descripción precedente.

Los agentes sólidos contienen poliálquiléteres y tensioactivos no iónicos, de manera preferente en la relación cuantitativa comprendida entre 99 : 1 y 1 : 99, pudiendo ser especialmente preferente la relación comprendida entre 20 90 : 10 y 10 : 90. De manera preferente los éteres y los tensioactivos no iónicos están presentes sin embargo en una relación en peso comprendida entre 65 : 35 y 35 : 65 y, de manera especial, de 50 : 50. En este caso puede ser ventajoso que estén contenidos en los agentes en estado granulado también polímeros, especialmente polietilenglicoles con un peso molecular mayor que 5.000.

25 Por otra parte, es preferente el empleo concomitante de agentes de blanqueo, de manera especial de agentes de blanqueo que contengan peróxido. De la misma manera, es preferente el empleo concomitante de sustancias para el desendurecimiento del agua, por ejemplo los fosfatos, los poliácridatos y/u otros polímeros desendurecedores del agua, especialmente copolímeros.

30 Los agentes sólidos son adecuados, de manera especial, para la limpieza de superficies duras y, de manera especial, como agentes de limpieza para el fregado automático de la vajilla (los denominados "automatic dish detergents" en abreviatura ADD).

Otro aspecto de la presente invención se refiere al empleo de poliálquiléteres de conformidad con la descripción precedente en agentes de limpieza, de manera preferente en agentes para el fregado a máquina de la vajilla. En este caso son especialmente preferentes los compuestos de la fórmula general (I). Es preferente el empleo concomitante de agentes de blanqueo así como de enzimas.

Ejemplos

40 1. Ensayo del rendimiento del aclarado por enjuagado

La evaluación de la capacidad para el aclarado por enjuagado se lleva a cabo a simple vista por parte de personas entrenadas. En este caso, se fregaron en una máquina doméstica para el fregado de la vajilla vasos, cubertería, platos de material sintético así como platos de porcelana bajo condiciones definidas (agua con 2, con 16 o bien con 21°dH - de conformidad con la formulación, 50 g de suciedad patrón*).

A continuación se evaluaron los objetos fregados en cuanto a la formación de manchas y de recubrimientos, bajo condiciones definidas de luz. Las notas de los resultados se llevan a cabo como "claramente mejor que el patrón (++)/mejor que el patrón (+)/igual que el patrón (0)/peor que el patrón (-)", adjudicándose 0 al patrón en cada serie de ensayos.

En las tablas siguientes se han representados los resultados de los ensayos, representando VI un ensayo comparativo (= patrón) y I hasta XI los ejemplos de conformidad con la invención.

55 Se ensayaron los poliálquiléteres siguientes:

- A: monoéter/diéter de glicerina con 16/18 átomos de carbono
- 60 B: monoéter de glicerina con 16/18 átomos de carbono
- C: monoéter de pentaeritrita con 18 átomos de carbono
- D: producto A en forma de granulado
- 65 E: 90% en peso de A + 10% en peso de PEG 6000

ES 2 336 799 T3

Otros tensioactivos empleados en el ensayo:

F: alcoholes grasos con 12-14 átomos de carbono con 5 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso

5 G: hidroxiéteres mixtos a base de un alcohol graso alcoxilado

H: alquil-1,5-glucósido con 8-10 átomos de carbono.

10 *Suciedad patrón: referido a 1.000 g: mezcla constituida respectivamente por 25 g de ketchup, mostaza y salsa de asado, 300 g de margarina, 150 g de leche bebible, 15 g de almidón de patata, 9 g de yema de huevo, 3 g de ácido benzoico, resto: agua.

15 *Formulaciones sólidas empleadas en el ensayo (todas las indicaciones en % en peso)*

Componente	Polvo de	Tableta de	Polvo "3	Tableta "3	Tableta
	limpieza	limpieza	en 1"	en 1"	"3 en 1"
	1	2	3a	3b	3c
Tensioactivo	1/2	1/2	3,5/7	3,5/7	0
Sulfato de sodio	2	0,5	2	2,5	2,5
Silicato de sodio	3	0	0,5	5	5
Hidrógenocarbonato de sodio	2	2	8	0	0
Difosfato tetrasódico	1	1	1	1,5	1,5
Trifosfato pentasódico	56,6 / 55,6	66/65	54,5/51	61,2/57,7	64,7
HEDP-Na4	0	0,2	0,5	0,5	0,5
Benzotriazol	0,2	0,2	0,2	0	0
Perborato de Na*1H₂O	0	11	0	12	12

ES 2 336 799 T3

Componente	Polvo de limpieza	Tableta de limpieza	Polvo "3 en 1"	Tableta "3 en 1"	Tableta "3 en 1"
	1	2	3a	3b	3c
Metaborato de sodio	0	0,3	0	0	0
TAED	2	3	3	1,5	1,5
Carbonato de sodio	25	9	15	0	0
Percarbonato de sodio	5	0	9	0	0
Proteasa	0,5	1,5	0,5	2,5	2,5
Amilasa	1	1	1	2,5	2,5
Hidrógenofosfato de sodio	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2
NaCl	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
Polietilenglicol (PM 6000)	0	3	0	2	2
Acusol 587, (Rohm & Haas)	0	0	1	5	5

1.1 Empleo en agentes para el fregado automático de la vajilla

Para este ensayo se incorporó el poliálquiléter, de conformidad con la invención, en una formulación en polvo de agente de limpieza 1 y se dosificó en la máquina de fregado al inicio del ciclo de limpieza. El fregado se llevó a cabo con agua de 2ºdH.

TABLA 1.1a

Capacidad para el aclarado por enjuagado del producto correspondiente en la formulación en polvo del agente de limpieza 1

de Substancia activa en % en peso en la formulación	VI	I	II	III	I V	V	VI
F	1						

ES 2 336 799 T3

5	de Substancia activa en % en peso en la formulación	VI	I	II	III	I V	V	VI
	A		1	2				
10	B				1			
	D					1	2	
15	A + G (50:50)							1
20	Capacidad para el aclarado por enjuagado sobre							
	Cubertería	0	+	+	+	+	+	+
25	Porcelana	0	0	+	0	0	+	+
	Vidrio	0	0	+	0	0	+	0
30	Material sintético	0	0	0	0	0	0	0

35 Por medio de la tabla 1.1a puede deducirse, que los poliálquiléteres, de conformidad con la invención, son mejores como componentes para el aclarado por enjuagado que el tensioactivo comparativo. Esto se pone de manifiesto especialmente por medio de la capacidad para el aclarado por enjuagado en el caso de la porcelana y de la cubertería.

40 1.2 Empleo como agente para el aclarado por enjuagado

Para este ensayo se dosificó directamente en la máquina de fregado el correspondiente producto al inicio del proceso de aclarado por enjuagado. En estos ensayos se llevó a cabo el enjuagado con agua de 2°dH.

45

TABLA 1.2a

50 *Capacidad para el aclarado por enjuagado del producto correspondiente por medio del empleo concomitante de un agente para el fregado de la vajilla en estado pulverulento, usual en el comercio*

55	Dosificación de substancia activa en g	VI	I	II	III	IV	V	VI
60	F	0,6						

65

ES 2 336 799 T3

	Dosificación de substancia activa en g	V1	I	II	III	IV	V	VI
5	A		0,6	1,0				
10	B				0,6			
	C					0,6		
15	A + F (50:50)						0,6	
	A + H (50:50)							0,6
20	Capacidad para el aclarado por enjuagado sobre							
25	Cubertería	0	+	++	+	+	+	+
	Porcelana	0	+	+	+	+	+	+
30	Vidrio	0	0	+	0	+	0	+
	Material sintético	0	0	0	0	0	0	+
35	El ejemplo IV no corresponde a la invención							

40 TABLA 1.2b

45 *Capacidad para el aclarado por enjuagado de los poliálquiléteres de conformidad con la invención por medio del empleo de un agente para el fregado de la vajilla usual en el comercio en forma de tabletas*

	Dosificación de substancia activa en g	V1	I	II	III	IV	V	VI
50	F	0,6						
55	A		0,6	1,0				
	B				0,6			
60	C					0,6		
	A + F (50:50)						0,6	
65	A + H (50:50)							0,6

ES 2 336 799 T3

	V1	I	II	III	IV	V	VI
Dosificación de substancia activa en g							
Capacidad para el aclarado por enjuagado sobre							
Cubertería	0	+	++	+	+	+	+
Porcelana	0	+	+	+	+	+	+
Vidrio	0	+	+	+	+		+
Material sintético	0	0	0	0	0	0	+
El ejemplo IV no corresponde a la invención							

Por medio de las tablas 1.2a y 1.2b puede deducirse, que los compuestos de conformidad con la invención son mejores a título de componentes para el aclarado por enjuagado que el tensioactivo comparativo. Esto se pone especialmente de manifiesto por medio de la capacidad para el aclarado por enjuagado en el caso de la porcelana y de la cubertería.

1.3 Aplicación en formulaciones "2 en 1"

Para este ensayo, el producto correspondiente

- a) se incorporó en una formulación en estado de polvo de agente de limpieza 1,
- b) se incorporó en una formulación en forma de tabletas de agente de limpieza 2 y a continuación se prensó para dar una tableta,
- c) se dosificó a la máquina de fregado adicionalmente a una tableta de agente de limpieza, en forma de producto independiente, respectivamente al inicio del ciclo de la limpieza.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 336 799 T3

TABLA 1.3a

Capacidad para el aclarado por enjuagado del producto correspondiente, incorporado en la formulación en forma de polvo del agente de limpieza 1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Substancia activa en % en peso en la formulación	VI	I	II	III	IV	V	VI	VI I	VII I	IX	X	XI
F	3,5											
A		3,5	7									
B				3,5								
C					3,5							
D						3,5	7					
E								3,5				
A + F (50:50)									3,5			
A + G (50:50)										3,5	7	
A + H (50:50)												3,5
Capacidad para el aclarado por enjuagado sobre												
Cubertería	0	+	++	+	+	+	++	+	+	+	++	+
Porcelana	0	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Vidrio	0	0	+	+	0	+	+	+	0	+	+	+
Material sintético	0	0	0	0	0	0	+	0	0	0	0	+
El ejemplo IV no corresponde a la invención												

ES 2 336 799 T3

TABLA 1.3b

Capacidad para el aclarado por enjuagado del producto correspondiente, incorporado en la formulación en forma de tabletas del agente de limpieza 2 como tableta prensada

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Substancia activa en % en peso la formulación	VI	I	II	III	IV	V	V	VI	VII	IX	X	XI
							I	I	I			
F	3,5											
A		3,5	7									
B				3,5								
C					3,5							
D						3,5	7					
E								3,5				
A + F (50:50)									3,5			
A + G (50:50)										3,5	7	
A + H (50:50)												3,5
Capacidad para el aclarado por enjuagado sobre												
Cubertería	0	+	++	+	+	+	+	+	+	+	++	+
Porcelana	0	+	+	+	+	++	+	+	+	+	+	+
Vidrio	0	0	+	+	0	+	+	+	0	0	+	+
Material sintético	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	+

55

60

65

ES 2 336 799 T3

TABLA 1.3c

Capacidad para el aclarado por enjuagado con aporte simultáneo, pero independiente, del producto correspondiente a una tableta de un agente para el fregado de la vajilla usual en el comercio

Dosificación de sustancia activa en g	V1	I	II	III	IV	V	VI
F	0,6						
A		0,6	1,0				
B				0,6			
C					0,6		
A + F (50:50)						0,6	
A + H (50:50)							0,6
Capacidad para el aclarado por enjuagado sobre							
Cubertería	0	+	++	+	+	+	+
Porcelana	0	+	+	+	+	+	+
Vidrio	0	+	+	+	0	+	+
Material sintético	0	0	0	0	0	0	+

Por medio de las tablas 1.3a hasta 1.3c puede deducirse claramente, que los tensioactivos, de conformidad con la invención, son ampliamente mejores como componentes para el aclarado por enjuagado que el tensioactivo comparativo. Esto se pone de manifiesto especialmente por medio de la capacidad para el aclarado por enjuagado en el caso de la porcelana y de la cubertería.

Los ejemplos IV en las tablas 1.3b y 1.3c no corresponden a la invención.

1.4 Aplicaciones en formulaciones "3 en 1"

Los ensayos con formulaciones "3 en 1" se llevaron a cabo con agua de 21°dH.

Para estos ensayos, el producto correspondiente

- a) se incorporó en una formulación en forma de polvo 3a "3 en 1",
- b) se incorporó en una formulación en forma de tabletas 3b "3 en 1" y a continuación se prensó para dar una tableta,
- c) se dosificó a la máquina de fregado además de una tableta "3 en 1" (formulación en forma de tabletas 3c) como producto independiente respectivamente al inicio del ciclo de limpieza.

ES 2 336 799 T3

TABLA 1.4a

Capacidad para el aclarado por enjuagado del producto correspondiente, incorporado en la formulación en forma de polvo 3a "3 en 1"

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Substancia activa en % en peso en la formulación	VI	I	II	III	IV	V	VI	VII	VII I	IX	X	XI
F	3,5											
A		3,5	7									
B				3,5								
C					3,5							
D						3,5						
E							3,5	7				
A + F (50:50)									3,5			
A + G (50:50)										3,5	7	
A + H (50:50)												3,5
Capacidad para el aclarado por enjuagado sobre												
Cubertería	0	+	++	+	+	+	+	++	+	+	++	+
Porcelana	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	++	+
Vidrio	0	0	+	+	+	0	0	+	+	+	+	+
Material sintético	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+

ES 2 336 799 T3

TABLA 1.4b

Capacidad para el aclarado por enjuagado del producto correspondiente, incorporado en la formulación en forma de tabletas 3b "3 en 1" en forma de tableta prensada

Substancia activa en % en peso en la formulación	V1	I	II	III	IV	V	VI	VII	VII I	IX	X	XI
F	3,5											
A		3,5	7									
B				3,5								
C					3,5							
D						3,5						
E							3,5	7				
A + F (50:50)									3,5			
A + G (50:50)										3,5	7	
A + H (50:50)												3,5
Capacidad para el aclarado por enjuagado sobre												
Cubertería	0	+	++	+	+	+	+	++	+	+	++	+
Porcelana	0	+	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Vidrio	0	0	+	+	0	0	0	+	+	+	+	+
Material sintético	0	0	0	0	0	0	0	0	+	0	0	+

ES 2 336 799 T3

TABLA 1.4c

Capacidad para el aclarado por enjuagado con aporte simultáneo, pero independiente, del producto correspondiente a una tableta de la formulación en forma de tabletas 3c "3 en 1"

5

10

15

20

25

30

35

40

Dosificación de substancia activa en g	V1	I	II	III	IV	V	VI
F	0,6						
A		0,6	1,0				
B				0,6			
C					0,6		
A + F (50:50)						0,6	
A + H (50:50)							0,6
Capacidad para el aclarado por enjuagado sobre							
Cubertería	0	+	++	+	+	+	+
Porcelana	0	+	++	+	+	+	+
Vidrio	0	0	+	0	0	+	+
Material sintético	0	0	0	0	0	0	+

45

Por medio de las tablas 1.4a hasta 1.4c puede deducirse, que los tensioactivos de conformidad con la invención son mejores como componentes para el aclarado por enjuagado que el tensioactivo comparativo. Esto se pone de manifiesto especialmente por medio de la capacidad para el aclarado por enjuagado en el caso de la porcelana y de la cubertería.

50

Los ejemplos IV en las tablas 1.4a, 1.4b, 1.4c no quedan abarcados por el ámbito de la invención.

2. Rendimiento de secado

55

La evaluación del rendimiento de secado se lleva a cabo por conteo de las gotas que están aún adheridas sobre los objetos fregados. En este caso se enjuagan en una máquina doméstica para el fregado de la vajilla vidrio, cubertería, platos de material sintético así como platos de porcelana bajo condiciones definidas (agua con 211°dH, 50 g de suciedad patrón).

60

Una vez concluido el programa de enjuagado se evalúan los objetos fregados en cuanto al número de gotas, bajo condiciones de luz definidas. Los datos de los resultados se llevan a cabo como "claramente mejor que el patrón (++)/mejor que el patrón (+)/igual que el patrón (0)/peor que el patrón (-)", adjudicándose 0 al patrón en cada serie de ensayos. En las siguientes tablas se han representado los resultados de los ensayos, representando VI un ensayo comparativo (= patrón) y I hasta V los ejemplos de conformidad con la invención.

65

ES 2 336 799 T3

2.1 Aplicaciones en formulaciones ADD "3 en 1"

Para estos ensayos, el producto correspondiente

- 5 a) se incorporó en una formulación en forma de polvo 3a "3 en 1",
- b) se incorporó en una formulación en forma de tabletas 3b "3 en 1" y a continuación se prensó para dar una tableta,
- 10 c) se dosificó en la máquina de fregado además de una tableta "3 en 1" (formulación en forma de tabletas 3c) como producto independiente respectivamente al inicio del ciclo de limpieza.

15 TABLA 2.4a

Rendimiento de secado del producto correspondiente, incorporado en la formulación en forma de polvo 3a "3 en 1"

Substancia activa en % en peso en la formulación	V1	I	II	III	V	VI	IX
F	3,5						
A		3,5	7				
B				3,5			
D					3,5	7	
A + G (50:50)							3,5
Rendimiento de secado sobre							
Cubertería	0	+	++	+	+	++	+
Porcelana	0	+	++	+	+	+	+
Vidrio	0	0	+	+	+	+	+
Material sintético	0	0	+	0	0	0	0

ES 2 336 799 T3

TABLA 2.4b

Rendimiento de secado del producto correspondiente, incorporado en la formulación en forma de tabletas 3b "3 en 1" como tableta prensada

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Substancia activa en % en peso en la formulación	V1	I	II	III	V	VI	IX
F	3,5						
A		3,5	7				
C				3,5			
D					3,5	7	
A + H (50:50)							3,5
Rendimiento de secado sobre							
Cubertería	0	+	++	+	+	++	+
Porcelana	0	+	++	+	+	++	+
Vidrio	0	+	+	+	+	+	+
Material sintético	0	0	+	0	0	0	+
El ejemplo III no corresponde a la invención							

ES 2 336 799 T3

TABLA 2.4c

Rendimiento de secado bajo aporte simultáneo, pero independiente, del producto correspondiente a una tableta de la formulación en forma de tabletas 3c "3 en 1"

Dosificación de substancia activa en g	V1	I	II	III	IV	VI
F	0,6					
A		0,6	1,0			
B				0,6		
C					0,6	
A + F (50:50)						0,6
Rendimiento de secado sobre						
Cubertería	0	+	++	+	++	+
Porcelana	0	+	++	+	+	+
Vidrio	0	+	+	+	+	+
Material sintético	0	0	0	0	0	0
El ejemplo IV no corresponde a la invención						

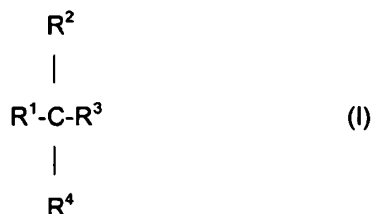
Por medio de las tablas 2.4a hasta 2.4c puede deducirse, que los tensioactivos de conformidad con la invención son mejores como componentes para aumentar el rendimiento del secado que el tensioactivo comparativo. Esto se pone de manifiesto especialmente por medio de la capacidad de secado en el caso de la porcelana y de la cubertería.

REIVINDICACIONES

1. Empleo de poliálquiléteres de la fórmula (I)

5

10



15

en la que R¹, R², R³ y R⁴ presentan, de manera independiente entre sí, los significados OR⁵, CH₂-OR⁵, OH, CH₃, C₂H₅ o H y R⁵ significa en este caso respectivamente, de manera independiente entre sí, un átomo de hidrógeno o un resto alquilo o bien un resto alqueno con 10 hasta 22 átomos de carbono, saturado, no saturado, ramificado o no ramificado, **caracterizado** porque el componente alcohólico del poliéter es la glicerina, como agente para el aclarado por enjuagado en agentes de limpieza, de manera preferente en agentes para el fregado a máquina de la vajilla.

20

2. Empleo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliálquiléter presenta, al menos, un grupo hidroxilo libre.

25

3. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque el resto alquilo del poliéter se elige entre los restos alquilo con 14 hasta 22, de manera preferente con 14 hasta 18 átomos de carbono, saturados y/o no saturados, ramificados o no ramificados.

30

4. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque está contenido monoálquiléter de glicerina, siendo el resto alquilo saturado y no ramificado y presentando entre 14 y 18 átomos de carbono.

5. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el poliálquiléter se emplea en combinación con solubilizantes, con ácidos orgánicos y/o con agua.

35

6. Empleo según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el poliálquiléter se emplea en combinación con agentes de blanqueo y con enzimas.

40

45

50

55

60

65