

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 701**

51 Int. Cl.:
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06793896 .9**
96 Fecha de presentación: **29.09.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1941016**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.07.2008**

54 Título: **Procedimiento para la elaboración de composiciones detergentes granulados o en polvo**

30 Prioridad:
05.10.2005 DE 102005047833

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.10.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
SEEBECK, Tanja y
GÜMBEL, Helmut

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 388 701 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 para la elaboración de composiciones detergentes granuladas o en polvo

5 La presente invención hace referencia a un procedimiento para la elaboración de composiciones detergentes granuladas o en polvo, comprendiendo la elaboración de un polvo detergente básico mediante secado de una suspensión detergente acuosa, así como suspensiones detergentes y composiciones detergentes, conteniendo un copolímero obtenible por copolimerización radical de

(A) del 20 al 80% en peso al menos de un monómero del grupo de monoetilénicamente insaturados ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y anhídridos dicarboxílicos y

(B) del 20 al 80% en peso al menos de un monómero del grupo de las monoolefinas alifáticas o aromáticas.

10 En la fabricación de detergentes en polvo o polvos de base para el tratamiento ulterior para obtener detergentes sólidos (por ejemplo, extrusión con adición de otros componentes a los granulados) tienen que homogenizarse hasta 30 componentes líquidos o sólidos en cantidades parcialmente muy diferentes lo más intensiva y uniformemente posible, lo que sucede mediante lavado en agua. Con ello se obtienen diferentes componentes, por ejemplo, tensoactivos y con las zeolitas utilizadas como material estructural, mezclas altamente viscosas. Como para el
15 subsiguiente secado por atomizado se desean suspensiones lo más altamente concentradas posible, es indispensable el uso de auxiliares, que reduzcan la viscosidad de las suspensiones.

20 En la WO-A-91/09932 describe un procedimiento para la elaboración de composiciones detergentes granuladas, en el que se le añade a la suspensión de detergente un polímero desfloculante con cadena polimérica principal hidrófila y cadenas laterales hidrófobas. La cadena principal se basa en ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y/o alcoholes insaturados como unidades monoméricas. La cadenas laterales, que pueden contener bloques de óxido de polialquileno, están ligados a la cadena principal por funciones éster, éter o amida. En los ejemplos se utiliza un copolímero de ácido acrílico y éster dodecílico del ácido maleico.

En las US-A-5 595 968, 5 618 782 y 5 733 861 se utilizan para este propósito copolímeros de ácido acrílico y éteres alílicos etoxilados con un peso molecular medio M_w de aproximadamente 12 000 g/mol.

25 Finalmente, la WO-A-96/17919 describe copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico, que contienen residuos de dodecilmercaptano como grupos terminales, como agente desfloculante para suspensiones detergentes.

La presente invención se basa en el objeto de posibilitar la elaboración de composiciones detergentes sólidas usando polímeros reductores de la viscosidad de manera favorable.

30 Conforme a lo mencionado se ha descubierto un procedimiento para la elaboración de composiciones detergentes granuladas o en polvo, comprendiendo la elaboración de un polvo detergente básico mediante secado de una suspensión detergente acuosa, caracterizado porque a la suspensión se le añade un copolímero, que puede obtenerse por copolimerización radical de

(A) del 20 al 80% en peso al menos de un monómero del grupo de monoetilénicamente insaturados ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y anhídridos dicarboxílicos y

35 (B) del 20 al 80% en peso monómeros del grupo de las monoolefinas alifáticas o aromáticas, conteniendo los copolímeros utilizados conforme a la invención como componentes (B) una mezcla de

(B1) al menos una monoolefina con ≤ 8 átomos de carbono y

(B2) al menos una monoolefina con ≥ 10 átomos de carbono.

40 Además se ha encontrado un procedimiento para la reducción de la viscosidad de suspensiones detergentes, caracterizado porque a la suspensión se le añaden estos copolímeros.

Adicionalmente, se han encontrado suspensiones detergentes y composiciones detergentes, que contienen estos copolímeros.

Los copolímeros utilizados conforme a la invención contienen como monómero polimerizado (A) un ácido monocarboxílico monoetilénicamente insaturado o ácido dicarboxílico o una mezcla de estos ácidos. Los ácidos

pueden utilizarse en forma de sus sales hidrosolubles, especialmente de las sales metálicas alcalinas, como las potásicas y, ante todo, las sales sódicas, o amónicas. Los ácidos dicarboxílicos pueden encontrarse también total o parcialmente en forma anhídrida. Por supuesto, también pueden usarse mezclas de ácidos.

Los monómeros (A) contienen preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono.

- 5 Como ejemplos de monómeros (A) apropiados han de citarse en particular: los ácidos acrílico, metacrílico, crotonico, vinilacético maleico, fumárico, citracónico e itacónico y los anhídridos maleico y citracónico.

Son monómeros (A) especialmente preferentes los ácidos acrílico, metacrílico y maleico(anhídrido), prefiriéndose el maleico(anhídrido) muy especialmente.

- 10 Los copolímeros utilizados conforme a la invención contienen del 20 al 80% en peso, especialmente del 30 al 70% en peso, del monómero (A).

Son ejemplos de monómeros (B) apropiados, en particular: 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, diisobuteno (2-metil-4,4-dimetil-1-penteno), 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, C₁₈-C₂₄- α -olefinas, como 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno y 1-tetracoseno, C₂₀-C₂₄- α -olefinamezclas, 1-hexacoseno, poliisobuteno con de media de 12 a 100 átomos de carbono y estireno.

- 15 Como monoolefinas (B1) son aquí especialmente apropiados: isobuteno, diisobuteno y estireno. Especialmente apropiadas monoolefinas (B2) son 1-dodeceno, C₁₈-C₂₄- α -olefinas, mezclas de C₂₀-C₂₄- α -olefinas y poliisobutenos con, de media, de 12 a 100 átomos de carbono.

Los copolímeros utilizados conforme a la invención contienen del 20 al 80% en peso, preferentemente del 30 al 70% en peso, del monómero (B).

- 20 Los copolímeros utilizados conforme a la invención muy especialmente preferentes pueden obtenerse por copolimerización radical de (A) del 30 al 70% en peso de ácido maleico(anhídrido), (B1) del 20 al 40% en peso de isobuteno y (B2) del 5 al 20% en peso de una C₁₈-C₂₄- α -olefina.

- 25 Los copolímeros utilizados conforme a la invención tienen un peso molecular medio M_w de 1 000 a 200 000 g/mol, preferentemente de 2 000 a 50 000 g/mol (determinado por cromatografía de permeabilidad en gel a temperatura ambiente con eluantes acuosos).

Sus valores de K se hallan en consecuencia, a de 10 a 150, preferentemente a de 15 a 60 (medido para f 7 en disolución acuosa al 1% en peso a 25°C; según H. Fikentsch, Química de la Celulosa-, Vol. 13, págs. 58-64 y 71-74 (1932)).

Los copolímeros utilizados conforme a la invención pueden elaborarse por procedimientos conocidos.

- 30 Habitualmente se obtienen en forma de soluciones o dispersiones poliméricas especialmente acuosas, con un contenido en sólidos del 10 al 70% en peso, preferentemente del 25 al 60% en peso.

- 35 Con los copolímeros utilizados conforme a la invención se puede reducir efectivamente la viscosidad de las suspensiones detergentes acuosas, especialmente de las suspensiones, secadas para la elaboración de composiciones detergentes granuladas o en polvo, de forma que también puedan obtenerse suspensiones altamente concentradas sin problema. Así pueden alcanzar las concentraciones de suspensión siempre $\geq 50\%$ en peso, preferente $\geq 60\%$ en peso, basadas en los componentes detergentes libres de agua.

Los copolímeros utilizados conforme a la invención ejercen una estabilización y homogenizado de las suspensiones y evitan separaciones.

- 40 Se añaden las suspensiones normalmente en cantidades del 0,01 al 10% en peso, preferentemente del 0,05 al 5% en peso y de manera especialmente preferente del 0,1 al 5% en peso, basadas en la compleción total.

Se pueden o bien añadir a la mezcla completa o en cualesquiera cantidades parciales de algunos componentes detergentes, por ejemplo, los tensoactivos o las mezclas previas de materiales estructurales, cuyos contenidos en sólidos pueden ya elevarse también de este modo.

Las formulaciones detergentes sólidas conformes a la invención, que contengan los copolímeros utilizados conforme a la invención, tendrán favorablemente, por ejemplo, la siguiente composición:

- (a) del 0,01 al 10% en peso de al menos un copolímero conforme a la invención,
- (b) del 0,5 al 40% en peso de al menos un tensoactivo no-iónico, aniónico y/o catiónico,
- 5 (c) del 0,5 al 80% en peso de un material estructural inorgánico,
- (d) del 0 al 10% en peso de un material co-estructural inorgánico y
- (e) del 0 al 60% en peso de oros constituyentes habituales, como fijadores, enzimas, perfume, complejantes, inhibidores de la corrosión, blanqueantes, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, inhibidores de la transferencia de color, inhibidores de engrisado, poliésteres de liberación de sólidos, aditivos protectores de la fibra y del color, siliconas, colorantes, bactericidas, mejoradores de disolución y/o dispersante, alcanzando la suma de los componentes (a) a (e) el 100% en peso.

Como tensoactivos noiónicos (b) son aquí apropiados, ante todo:

- Alcoholes C₈-C₂₂-alcoxilados -, como etoxilatos de alcohol graso, alcoxilatos de oxoalcohol y alcoxilatos de alcohol de Guerbet: La alcoxilación puede efectuarse con óxidos de C₂-C₂₀-alquileo, preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno. Pueden existir copolímeros en bloque o copolímeros estadísticos. Por mol de alcohol, contienen habitualmente de 2 a 50 moles, preferentemente de 3 a 20 moles, de al menos un óxido de alquileo. El óxido de alquileo preferente es el óxido de etileno. Los alcoholes tienen preferentemente de 10 a 18 átomos de carbono.
- Alcoxilatos de alquilfenol, especialmente etoxilatos de alquilfenol, que contengan cadenas C₆-C₁₄-alquílicas y de 5 a 30 moles de óxido de alquileo/mol.
- Alquilpoliglucósidos, que contengan cadenas C₈-C₂₂-, preferentemente C₁₀-C₁₈-alquílicas y normalmente de 1 a 20, preferentemente de 1,1 a 5, unidades glucósido.
- N-alquilglucamidas, alcoxilatos de amida de ácido graso, alcoxilatos de alcanolamida de ácido graso así como copolímeros en bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno.

25 Son tensoactivos aniónicos apropiados, por ejemplo:

- Sulfatos de alcoholes (grasos) con de 8 a 22, preferentemente de 10 a 18, átomos de carbono, especialmente los sulfatos de alcohol C₉-C₁₁-, C₁₂-C₁₄- o C₁₂-C₁₈- y los sulfatos, cetílico, mirístico, palmítico, esteárico y de alcohol graso de sebo.
- Alcoholes alcoxilados sulfatados C₈-C₂₂- (sulfatos de alquiléter). Los compuestos de este tipo se elaboran por ejemplo, alcoxilando primero un alcohol C₈-C₂₂-, preferentemente uno C₁₀-C₁₈-, por ejemplo, un alcohol graso, y sulfatando posteriormente el producto alcoxilado. Para la alcoxilación se emplea preferentemente óxido de etileno.
- Sulfonatos lineales de C₈-C₂₀-alquilbenceno (LAS), preferentemente lineales C₉-C₁₃-alquilbenceno sulfonatos y - alquiltolueno sulfonatos. - alcanosulfonatos, especialmente C₈-C₂₄-, preferentemente C₁₀-C₁₈-alcanosulfonatos. - jabones, como las sales sódica y potásica de ácidos C₈-C₂₄-carboxílicos.

35 Los tensoactivos aniónicos se añaden al detergente preferentemente en forma de sales. Aquí son sales apropiadas, por ejemplo, las sales metálicas alcalinas, como las de sodio, potasio y litio, y las sales amónicas, como las de hidroxietilamonio-, di(hidroxietil)amonio y tri(hidroxietil)amonio.

Como tensoactivos catiónicos especialmente apropiados han de citarse:

- C₇-C₂₅-alquilaminas;
- 40 - sales de N,N-dimetil-N-(C₇-C₂₅-hidroxialquil)amonio;
- compuestos de mono- y di-(C₇-C₂₅-alquil)dimetilamonio cuaternizados con agentes de alquilación;
- éstercuats, especialmente mono-, di- y trialcanolaminas esterificadas cuaternarias, esterificadas con ácidos C₈-C₂₂-carboxílicos;

- Imidazolincuats, especialmente las sales de 1-alkylimidazolinio de las Fórmulas I ó II



en las que las variables tienen el siguiente significado:

- R₁ C₁-C₂₅-alquil o C₂-C₂₅-alquenil;
- 5 R₂ C₁-C₄-alquil o C₁-C₄-hidroxialquil;
- R₃ C₁-C₄-alquil, C₁-C₄-hidroxialquil o un radical R₁ -(CO)-X-(CH₂)_p- (X: -O- o -NH-; p: 2 o 3), siendo al menos un radical R₁ C₇-C₂₂-alquil.

Como material estructural inorgánico son especialmente apropiados:

- 10 - Alumosilicatos cristalinos y amorfos con propiedades intercambiadoras de iones como, ante todo, las zeolitas: Diferentes tipos de zeolitas son apropiados, especialmente las zeolitas A, X, B, P, MAP y HS en su forma sódica o en formas, en las que el Na esté parcialmente sustituido por otros cationes como Li, K, Ca, Mg o amonio.
- Silicatos cristalinos, como especialmente los disilicatos y silicatos laminares,, por ejemplo, δ- y β-Na₂Si₂O₅. Los silicatos pueden utilizarse en forma de sus sales metálicas alcalinas o alcalino-térreas o amónicas, se prefieren los silicios de Na-, Li- y Mg-.
- 15 - Silicatos amorfos, como el metasilicato sódico y diosilicato amorfo.
- Carbonatos e hidrógenocarbonatos. Estos pueden utilizarse en forma de sus sales metálicas alcalinas o alcalino-térreas o amónicas. Se prefieren los carbonatos e -hidrógenocarbonatos de Na-, Li- y Mg-, especialmente los sódicos.
- Polifosfatos, como trifosfato pentasódico.

20 Como material co-estructural orgánico son apropiados, ante todo:

- Ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, como los ácidos cítrico, cítrico hidrófobamente modificado, por ejemplo, ácidos agaricínico, málico, tartárico; glucónico, glutárico, succínico, imidodisuccínico, hidroxidisuccínico, oxidisuccínico, propanotricarboxílico, butanotetracarboxílico, ciclopentanotetracarboxílico, alquil- y alqueniilsuccínicos y aminopolicarboxílicos, por ejemplo, los ácidos nitrilotriacético, β-alanindiacético, etilendiamintetraacético, dietilendiaminopentaacético, serindiacético, isoserindiacético, glutamindiacético, N-(2-hidroxietil)iminodiacético, etilendiaminodisuccínico y metil- y etilglicindiacético.
- 25
- Ácidos carboxílicos oligoméricos y poliméricos, como los homopolímeros de ácido acrílico y ácido asparagínico, ácidos oligomaleicos, copolímeros del ácido maleico con ácido acrílico, ácido metacrílico o C₂-C₂₂-olefinas, por ejemplo, isobuteno o de cadena larga α-olefinas, éteres C₁-C₈-alquílicos de vinilo, acetato de vinilo, opropionato de vinilo, ésteres (met)acrílicos de C₁-C₈-alcoholes y estireno. Se prefieren los homopolímeros del ácido acrílico y los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico. Los ácidos carboxílicos oligoméricos y poliméricos se utilizan en forma ácida o como sal sódica.
- 30

Son blanqueantes apropiados, por ejemplo, los aductos de peróxido de hidrógeno en sales inorgánicas, como perborato sódico- monohidrato, perborato sódico-tetrahidrato y carbonato sódico-perhidrato, y ácidos percarboxílicos, como el ftalimidopercaprónico.

5 Como activadores de blanqueo son apropiados, por ejemplo, N,N,N',N'-tetraacetilendiamina (TAED), p-nonanoiloxibencenosulfonato sódico- y acetonitrilometilsulfato de N-metilmorfolinio.

Son enzimas utilizadas preferentemente en los detergentes las proteasas, lipasas, amilasas, celulasas, oxidasas y peroxidadas.

10 Son inhibidores apropiados de la transferencia del color, por ejemplo, los homopolímeros-, copolímeros y polímeros de injerto de 1-vinilpirrolidona, 1-vinilimidazol o N-óxido de 4 -vinilpiridina. También los homo- y copolímeros de la 4-vinilpiridina transformados con ácido cloracético son apropiados como inhibidores de la transferencia del color.

Los componentes detergentes son generalmente conocidos. Descripciones detalladas pueden encontrarse, por ejemplo, en las WOA- 99/06524 y 99/04313, así como en Detergentes Líquidos, Ed Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., Vol. 67, Marcel Decker, Nueva York, 1997, p. 272-304.

Ejemplos

15 El efecto reductor de la viscosidad del copolímero P se estudió en dos suspensiones detergentes.

En el caso del copolímero P, se trata de un copolímero de anhídrido maleico, isobuteno y 1-octadeceno en una razón en peso de 65:26:9, con un peso molecular medio M_w de 3 000 g/mol y un valor de K de 24 (medido a pH 7 en una disolución acuosa al 1% en peso a 25°C). El copolímero se empleó en forma de disolución acuosa al 40% en peso.

20 Ambas suspensiones detergentes se elaboraron como sigue:

25 En un recipiente de 500 ml de acero inoxidable de doble pared calentable se elaboraron con agitación dos suspensiones detergentes diferentes. Para ello se temperaron primero los componentes líquidos con agitación durante 10 min a 50°C. El agitador empleado disponía de una absorción del momento de giro. En 4 min se le dosificaron entonces uniformemente los componentes sólidos previamente mezclados, siguiendo agitándose la suspensión a 150 rpm. Una vez concluida la adición se siguió agitando la suspensión con número de revoluciones constante con determinación del momento de giro.

El momento de giro devuelve la fuerza necesaria para agitar la suspensión a una velocidad de giro constante. Cuanto menor sea el momento de giro, menor será la viscosidad de la suspensión detergente.

30 En la tabla 1 se muestran las composiciones de las suspensiones detergentes. Las cantidades indicadas se relaciona con los materiales empleados en forma más deshidratada, es decir, sin fracciones de agua o agua de cristalización, comprendidas en el contenido total de agua.

En la tabla 2 se resumen los momentos de giro obtenidos respectivamente tras 30 min. Para comparar se muestran los resultados obtenidos sin adición de polímero.

35 El resultado nb significa que la viscosidad de la suspensión era muy alta y el momento de giro no podía seguirse determinando.

Tabla 1: Composición de las Suspensiones Detergentes

material empleado	suspensión 1 [% en peso]	suspensión 2 [% en peso]
sulfonato de dodecibenceno, sal sódica	14,1	17,2
C _{13/15} -oxoalcohol x 7 EO	7,6	6,2
zeolita A	21,7	-

Tabla 1 (continuación)

material empleado	suspensión 1 [% en peso]	suspensión 2 [% en peso]
Carbonato sódico	16,3	7,8
Metasilicato sódico	10,9	-
Tripolifosfato sódico	-	15,6
Sulfato sódico	-	27,3
copolímero P	1,1	1,8
contenido total en agua	28,3	24,1
contenido total en sólidos	71,7	75,9

Tabla 2: Determinación del momento de giro

	Momento de giro [Ncm] tras 30 min	
	suspensión 1	suspensión 2
con copolímero P	12	28
sin copolímero P	nb	nb

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la elaboración de composiciones detergentes granuladas o en polvo, comprendiendo la elaboración de un polvo detergente básico mediante secado de una suspensión detergente acuosa, **caracterizado porque** a la suspensión se le añade un copolímero, que puede obtenerse por copolimerización radical de
- 5 (A) del 20 al 80% en peso al menos de un monómero del grupo de los ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y anhídridos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados y
- (B) del 20 al 80% en peso de monómeros del grupo de las monoolefinas alifáticas o aromáticas puede obtenerse, conteniendo los copolímeros utilizados conforme a la invención como componente (B) una mezcla de (B1) al menos una monoolefina con ≤ 8 átomos de carbono y (B2) al menos una monoolefina con ≥ 10 átomos de carbono
- 10 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** es utilizado un copolímero basado en al menos un monómero (A) del grupo de ácido maleico, anhídrido maleico y ácido acrílico.
3. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** se utiliza un copolímero, que puede obtenerse por copolimerización radical de (A) del 30 al 70% en peso de ácido maleico o anhídrido maleico, (B1) del 20 al 40% en peso de isobuteno y (B2) del 5 al 20% en peso de una C₁₈-C₂₄- α -olefina.
- 15 4. Procedimiento para la reducción de la viscosidad de suspensiones detergentes acuosas, **caracterizado porque** a la suspensión se le añade un copolímero, como los definidos en las reivindicaciones 1 a 3.
5. Suspensión detergente, conteniendo un copolímero como los definidos en las reivindicaciones 1 a 3.
6. Composición detergente, conteniendo un copolímero como los definidos en las reivindicaciones 1 a 3.