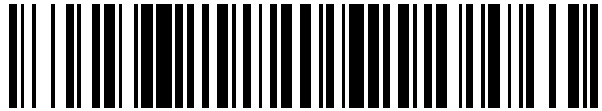


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 413 256**

51 Int. Cl.:

C11D 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2009 E 09704812 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2252679**

54 Título: **Composición de tratamiento de superficies que contiene compuestos de ácido fosfónico**

30 Prioridad:

22.01.2008 EP 08100756

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

16.07.2013

73 Titular/es:

**DEQUEST AG (100.0%)
Bundesplatz 1
6300 Zug, CH**

72 Inventor/es:

**NOTTÉ, PATRICK;
DEVAUX, ALBERT y
FEYT, LUC E.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 413 256 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

Composición de tratamiento de superficies que contiene compuestos de ácido fosfónico

La presente invención se refiere al tratamiento de superficies, en particular a la limpieza, a composiciones que contienen agentes tensioactivos, a compuestos de ácido fosfónico seleccionados y opcionalmente a aditivos convencionales y otros componentes que presentan propiedades deseables sobre una amplia gama de aplicaciones. Las composiciones de tratamiento de superficies pueden usarse en aplicaciones conocidas que incluyen composiciones de detergente para lavar la ropa, composiciones para lavar vajillas, composiciones suavizantes de textiles y limpiadores para superficies duras. Las composiciones de tratamiento de superficies en el presente documento comprenden como constituyente principal generalmente del 99,9% al 40% de un agente tensioactivo y del 0,1% al 60% de un compuesto de ácido fosfónico.

El uso de composiciones de limpieza de superficies que contienen agentes tensioactivos en combinación con una gran variedad de aditivos individuales y componentes opcionales es generalizado y, por consiguiente, reconocido en la técnica. Esto se aplica, entre otros, a combinaciones de surfactantes y compuestos de ácido fosfónico. Criterios de rendimiento incluso más exigentes y otros parámetros importantes que incluyen aspectos económicos, compatibilidad de componentes y aceptabilidad medioambiental han creado una mayor necesidad de proporcionar principios activos novedosos diferentes de los existentes que sean eminentemente adecuados para cumplir necesidades imperantes y proporcionar beneficios adicionales posiblemente resultantes de sinergias entre los componentes de la composición de tratamiento.

El documento US 2007/0015678 describe polímeros de polisacáridos modificados, en particular polímeros oxidados que contienen hasta el 70% en moles de grupos carboxilo y hasta el 20% en moles de grupos aldehído. Los polisacáridos modificados pueden usarse en una variedad de aplicaciones que incluyen tratamiento del agua. Los polisacáridos modificados pueden usarse en mezclas con otros productos químicos que incluyen fosfonatos convencionales. El documento EP 1 090 980 desvela tecnologías de rejuvenecimiento de tejidos que incluyen composiciones y procedimientos. Los fosfonatos se usan como coadyuvantes y como secuestrantes de metales. A este respecto se prefiere ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico. El documento EP 1 035 198 enseña el uso de fosfonatos como coadyuvantes en pastillas de detergente. Los fosfonatos también se usan en la composición de recubrimiento de las pastillas.

El documento EP 0 892 039 se refiere a composiciones de limpieza líquidas que contienen un surfactante no iónico, un polímero, tal como un homopolímero o copolímero de vinilpirrolidona, un polisacárido, tal como una goma xantana, y un surfactante anfótero. Como agentes quelantes pueden usarse fosfonatos convencionales, por ejemplo, ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DTPMP). El documento EP 0 859 044 se refiere a limpiadores líquidos de superficies duras que contienen polialcoxilenglicoles diprotectados que pueden conferir propiedades de eliminación de manchas a la superficie a la que se ha aplicado el limpiador. Las composiciones de limpiador pueden contener fosfonatos, por ejemplo, DTPMP, para así proporcionar propiedades quelantes.

El documento US 5.414.112 se refiere a N-bis(fosfonometil)aminoácidos que contienen tanto grupos ácido carboxílico como ácido sulfúrico. Los fosfonatos de lisina según este documento tienen grupos fosfona individuales.

La tecnología/composiciones de detergentes blanqueantes de oxígeno que contienen secuestrantes de metales pesados, tales como ácido fosfonobutanotricarboxílico, se describen en el documento EP 0 713 910. Composiciones para lavar a máquina vajillas blanqueantes se ilustran en el documento EP 0 682 105. Se usa DTPMP como secuestrante de iones metálicos pesados.

La técnica tiene principalmente como objetivo combinar funcionalidades acumuladas para así dar resultados aditivos sin proporcionar a ningún grado sustancial, particularmente dentro del contexto de las aplicaciones de tratamiento de superficies en términos generales, beneficios deseables sin estar sujetos a negativos del rendimiento casuales (secundarios) y/o sin usar sistemas de múltiples componentes, que además de los beneficios pueden estar sujetos a dificultades económicas, medioambientales y de aceptabilidad aleatorias.

Es un objetivo importante de la presente invención proporcionar tecnología de tratamiento de superficies, en particular composiciones que puedan proporcionar mayor rendimiento. Es otro objetivo de la presente invención proporcionar composiciones de tratamiento eficaces que puedan proporcionar beneficios significativos, al menos equivalentes o mejores que la materia, con perfiles medioambientales y/o de aceptabilidad significativamente disminuidos. Todavía otro objetivo de la presente invención pretende generar composiciones para lavar la ropa que puedan proporcionar mayor rendimiento con dificultades casuales marcadamente reducidas, por ejemplo, medioambientales. Todavía otro objetivo de la presente invención pretende generar tecnología de tratamiento de superficies que pueda proporcionar, además de las funcionalidades establecidas en la materia, funcionalidades adicionales para así generar más beneficios unidos a la configuración estructural de componentes específicos en relación con otros componentes en la composición.

Lo anterior y otros objetivos de la presente invención pueden ahora cumplirse proporcionando composiciones de tratamiento de superficies que comprenden en términos generales agentes tensioactivos y combinación con compuestos de ácido aminoalquilenfosfónico específicamente definidos.

5 El término "porcentaje" o "%" como se usa en toda la presente solicitud representa, a menos que se defina de otro modo, "porcentaje en peso" o "% en peso". Los términos "ácido fosfónico" y "fosfonato" también se usan indistintamente dependiendo, por supuesto, de las condiciones de alcalinidad/acidez predominantes en el medio. Ambos términos comprenden los ácidos libres, sales y ésteres de ácidos fosfónicos. Los términos "tensioactivo" y "surfactante" se usan indistintamente. El término "ppm" significa "parte por millón".

10 Ahora se han descubierto composiciones de tratamiento de superficies que contienen agentes tensioactivos, opcionalmente aditivos convencionales y otros componentes, y un compuesto de ácido aminoalquilenfosfónico. En más detalle, las composiciones de la presente invención se refieren a composiciones de tratamiento de superficies que comprenden:

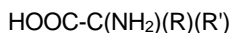
(a) del 99,0 al 40% en peso (basado en la suma de (a) y (b)) de un agente tensioactivo; y

15 (b) de C.1 al 60% en peso (basado en la suma de (a) y (b)) de un compuesto de ácido fosfónico seleccionado del grupo de:

ácidos aminoácido-alquilenfosfónicos que tienen la fórmula



en la que A^2 tiene la fórmula



20 en la que R y R' están seleccionados independientemente de restos de hidrocarburo C_1-C_{20} lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituidos con grupos de hidrocarburo C_1-C_{12} lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituidos con OH, NH_2 y/o COOH, y uno de R o R' puede ser hidrógeno, con la condición de que se excluyan:

25 compuestos en los que R y/o R' sean restos ricos en electrones que contengan, al menos, un par libre de electrones, resto que está directamente unido a un resto aromático por un enlace covalente; o compuestos aromáticos en los que al menos uno de los átomos de carbono ha sido sustituido con un heteroátomo; y, en el caso de que R sea $-C(X)(R'')(R''')$ y R', R'' y R''' sean hidrógeno, compuestos en los que X sea un grupo aceptor de electrones seleccionado de NO_2 , CN, COOH, SO_3H , OH y halógeno, y

30

con la condición adicional de que si:

A^2 es L-lisina, al menos un radical amino de L-lisina lleve 2 (dos) restos ácido alquilenfosfónico; y si

35 A^2 es ácido L-glutámico, el término fosfonato de ácido glutámico represente una combinación del 50-90% en peso de ácido pirrolidocarboxílico-N-metilenfosfónico y del 10-50% en peso de ácido L-glutámico-difosfónico, expresados basándose en los productos de reacción; y

B sea un resto ácido alquilenfosfónico que tenga de 1 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo e y sea un número entero en el intervalo de 1 a 10.

α -Aminoácidos específicos no adecuados para su uso dentro de los ácidos fosfónicos reivindicados son: tirosina; triptófano; asparagina; ácido aspártico; y serina.

40 En la definición de R, R' y R'', el resto de hidrocarburo C_x-C_y lineal o ramificado es preferentemente alcano-diilo lineal o ramificado con una longitud de cadena respectiva. Resto de hidrocarburo cíclico es preferentemente cicloalcano C_3-C_{10} -diilo. Resto de hidrocarburo aromático es preferentemente areno C_6-C_{12} -diilo. Si los anteriores restos de hidrocarburo están sustituidos, es preferentemente con alquilo lineal o ramificado de una longitud de cadena respectiva, cicloalquilo C_3-C_{10} o arilo C_6-C_{12} . Todos estos grupos pueden estar adicionalmente sustituidos con los grupos

45 enumerados con los símbolos respectivos.

Longitudes de cadena más preferidas y particularmente preferidas para restos alcano se enumeran con los símbolos respectivos. Un resto cíclico más preferido es un resto ciclohexano, en el caso de ciclohexano-diilo en particular un resto ciclohexano-1,4-diilo. Un resto aromático es preferentemente fenileno o fenilo, según lo requiera el caso, para fenileno es particularmente preferido 1,4-fenileno.

Las composiciones de la invención comprenden uno o más, preferentemente uno a cinco, compuestos de ácido fosfónico (b).

Las composiciones de la invención comprenden uno o más, preferentemente uno a diez, compuestos tensioactivos (a).

5 Las composiciones de tratamiento pueden usarse, de un modo convencional, para la aplicación en relación con todos los tipos de superficies, en particular para limpieza. Aplicaciones similares pueden representarse por: lavado de textiles; suavizado de textiles; blanqueamiento de textiles; tratamiento de superficies duras; uso para lavavajillas domésticos e industriales; aplicaciones de limpieza vidrio y otras aplicaciones de limpieza muy conocidas en el campo de la tecnología.

10 Las composiciones de limpieza comprenden, como constituyente principal, del 99,9% al 40% de un agente tensioactivo y del 0,1% al 60% de un compuesto de ácido aminoalquilenfosfónico seleccionado, estando estos niveles expresados en relación con la suma de los constituyentes. Las composiciones de limpieza de la presente invención contienen frecuentemente componentes surfactantes en el intervalo del 2 al 50%, más preferentemente del 3 al 40%. El componente de fosfonato en el presente documento puede usarse, en las actuales composiciones de tratamiento, en niveles subaditivos en el intervalo del 0,0001 al 5%, preferentemente del 0,001 al 2%. El fosfonato presenta, dentro del
15 contexto de la actual composición de limpieza, funcionalidades fosfonato convencionales tales como quelante, secuestrante, inhibición de incrustaciones umbral, dispersante y propiedades análogas a blanqueantes de oxígeno, pero, además, pueden proporcionar, en parte debido a las particularidades estructurales del componente de fosfonato esencial, funcionalidades sinérgicas adicionales en relación con, por ejemplo, componentes opcionales tales como de estética, por ejemplo, perfumes, abrillantadores ópticos, colorantes y potenciadores catalíticos para enzimas, y también
20 para proporcionar estabilidad durante el almacenamiento mejorada a, por ejemplo, bactericidas permitiendo así una reformulación de la composición sin afectar adversamente los objetivos del rendimiento. El constituyente de fosfonato esencial, ante todo, puede facilitar enormemente la aceptabilidad medioambiental y reguladora de las composiciones de limpieza en el presente documento.

25 Las composiciones de limpieza también comprenden opcionalmente aditivos convencionales y otros componentes que se usan en niveles establecidos en la materia y para sus funcionalidades conocidas. Los agentes tensioactivos en el presente documento pueden representarse por especies convencionales seleccionadas de, por ejemplo, surfactantes catiónicos, aniónicos, no iónicos, anfólicos y de ión bipolar, y mezclas de los mismos. Se enumeran ejemplos típicos de componentes detergentes convencionales similares. Surfactantes útiles incluyen alquilo C₁₁₋₂₀-bencenosulfonatos, alquil C₁₀₋₂₀-sulfatos, alquil C₁₂₋₂₀-alcoxisulfatos que contienen, por ejemplo, 1-6 grupos etoxi y jabones C₁₀₋₂₀.
30 Surfactantes no iónicos adecuados también pueden representarse por óxidos de amina que tienen la fórmula R,R',R'' N→O en la que R, R' R'' pueden ser alquilo que tiene de 10 a 18 átomos de carbono. Surfactantes catiónicos incluyen surfactantes de amonio cuaternario tales como surfactantes de N-alquil C₆₋₁₆ o alquenilamonio.

35 Las composiciones de limpieza son en general muy conocidas y han encontrado aplicación comercial desde hace tiempo. Los componentes de tales composiciones son eminentemente muy conocidos, incluyendo parámetros cuantitativos y cualitativos. Los presentes inventores desean ejemplificar, a modo de resumen, algunos de las matrices de las composiciones de tratamiento a las que pueden añadirse el componente de fosfonato esencial. La composición sólida para lavar a máquina vajillas contiene un surfactante seleccionado de especies catiónicas, aniónicas, no iónicas, anfólicas y de ión bipolar y mezclas de las mismas en un nivel del 2 al 40%, un coadyuvante en términos generales en un nivel del 5 al 60%. Especies de coadyuvante adecuadas incluyen sales solubles en agua de polifosfatos, silicatos,
40 carbonatos, policarboxilatos, por ejemplo, citratos, y sulfatos y mezclas de los mismos, y también especies insolubles en agua tales como coadyuvantes de tipo zeolita. La composición para lavar vajillas también puede incluir un blanqueante de peroxi y un activador para el mismo tal como TAED (tetraacetiletildiamina). Aditivos convencionales y componentes opcionales incluyen enzimas, proteasas y/o lipasas y/o amilasas, reguladores de la espuma, supresores de la espuma, perfumes, abrillantadores ópticos y posiblemente agentes de recubrimiento para componentes
45 individuales seleccionados. Tales aditivos y componentes opcionales se usan generalmente para su funcionalidad establecida en niveles establecidos en la materia.

Los diversos tipos de composiciones de limpieza son genéricamente muy conocidos y han encontrado una amplia aplicación comercial. Ejemplos específicos de composiciones individuales según la presente invención se enumeran a continuación.

50 Detergente líquido para lavar la ropa de alto rendimiento

	<u>Partes en peso</u>
Ácidos grasos C ₁₀₋₂₂	10
Surfactante no iónico	10

ES 2 413 256 T3

	<u>Partes en peso</u>
Surfactante aniónico	15
Hidróxido potásico (50%)	3
1,2-Propanodiol	5
Citrato de sodio	5
Etanol	5
Enzimas	0,2-2
Fosfonato	1-3
Secundarios y agua	resto hasta 100

Polvo detergente para lavar la ropa

	<u>Partes en peso</u>
Coadyuvante de zeolita	25
Surfactante no iónico	10
Surfactante aniónico	10
Carbonato cálcico	10
Metasilicato de sodio	3
Percarbonato de sodio	15
TAED	3
Abrillantador óptico	0,2
Polivinilpirrolidona	1
Carboximetilcelulosa	2
Copolímero acrílico	2
Enzimas	0,2-2
Perfumes	0,2-0,4
Fosfonatos	0,1-2
Sulfato de sodio	resto hasta 100

Suavizante de tejido

	<u>Partes en peso</u>
Ácido fosfórico	1
Cloruro de diestearildimetilamonio	10-20
Etoxilato de estearilamina	1-3
Cloruro de magnesio (10%)	3
Perfume; colorante	0,5
Fosfonato	0,1-2
Agua	resto hasta 100

ES 2 413 256 T3

Polvo para el lavado automático de vajillas

	<u>Partes en peso</u>
Tripolifosfato de sodio	40
Surfactante no iónico (baja espumación)	3-10
Carbonato sódico	10
Metasilicato de sodio	3
Percarbonato de sodio	15
TAED	5
Copolímero acrílico	2
Sulfato de cinc	0,1-2
Enzimas	0,2-2
Fosfonato	0,1-2
Sulfato de sodio	resto hasta 100

Limpiador de superficies duras (industrial)

	<u>Partes en peso</u>
Hidróxido sódico (50%)	40
Surfactante no iónico de baja espumación	5-20
Carbonato sódico	2-5
Fosfonato	0,1-3
Agua	resto hasta 100

Limpiador multiusos para cocinas

	<u>Partes en peso</u>
Surfactante no iónico de baja espumación	2-5
Hidróxido potásico (50%)	1-3
Ácido graso C ₁₀₋₂₀	2-5
1,2-Propanodiol	3-5
Metasilicato de sodio	1-2
Fosfonato	0,1-2
Color y perfume	0,1-0,5
Agua	resto hasta 100

Lavado de botellas

	<u>Partes en peso</u>
Surfactante no iónico de baja espumación	5-15
Ácido fosfórico (85%)	30-40
Isopropanol	2-5

	<u>Partes en peso</u>
Fosfonato	0,5-5
Agua	resto hasta 100

En otro aspecto de la invención se proporciona el uso de una composición como se ha descrito anteriormente para el tratamiento de superficies, en particular para lavado de ropa textil, tratamiento de textiles y textiles industriales, tal como suavizado, blanqueo y acabado, tratamiento de superficies duras, específicamente aplicaciones de limpieza, para lavar vajillas domésticas e industriales.

- 5 Adicionalmente se proporciona un procedimiento para tratar una superficie que comprende la etapa de aplicar una composición de la invención a esa superficie.

El compuesto de ácido fosfónico esencial está seleccionado de los anteriormente mencionados.

Los ácidos α -aminoácido-alquilenfosfónicos pueden seleccionarse, en realizaciones preferidas, de:

- D,L-alanina en la que y es 2;
- 10 - L-alanina en la que y es 2;
- L-fenilalanina en la que y es 2;
- L-lisina en la que y está en el intervalo de 2 a 4;
- L-arginina en la que y está en el intervalo de 2 a 6;
- L-treonina en la que y es 2;
- 15 - L-metionina en la que y es 2;
- L-cisteína en la que y es 2; y
- ácido L-glutámico en el que y es 1 a 2.

Se encontró que el compuesto de ácido L-glutámico-alquilenfosfónico como tal es, debido al insuficiente rendimiento y estabilidad, no adecuado para su uso en el procedimiento de la presente invención. Dependiendo de las condiciones de reacción de formación, el ácido L-glutámico-alquilenfosfónico resultante de la metilfosfonación de ácido L-glutámico puede representarse por una mezcla sustancialmente binaria que contiene, basándose en la mezcla (100%), una mayoría de un ácido mono-metilfosfónico derivado de una pirrolidona sustituida con ácido carboxílico y un nivel relativamente más pequeño de un compuesto de ácido dimetilfosfónico-glutámico. Se encontró que en una realización beneficiosa el producto de reacción frecuentemente contenía del 50% al 90% del inhibidor de incrustaciones de ácido pirrolidoncarboxílico-N-metilfosfónico y del 10% al 50% del compuesto de ácido L-glutámico-bis(alquilenfosfónico). La suma de los inhibidores de difosfonato y monofosfonato formados durante la reacción frecuentemente supera el 80%, basado en el material de partida de ácido glutámico. La mezcla binaria también puede prepararse mezclando los compuestos de ácido fosfónico preparados por separado individuales. En otra ejecución preferida, la L-lisina que lleva un grupo ácido alquilenfosfónico unido a radical(es) amino representa no más del 20% en moles de la suma de la L-lisina que lleva uno y dos grupos ácido alquilenfosfónico unidos a radical(es) amino. En otra ejecución preferida, el ácido L-lisina-alquilenfosfónico se representa por una mezcla de L-lisina que lleva dos grupos ácido alquilenfosfónico unidos a radical(es) amino (individuales) (lisina di) y L-lisina que lleva cuatro grupos ácido alquilenfosfónico (lisina tetra), por lo que la relación de peso de lisina tetra con respecto a lisina di está en el intervalo de 9 : 1 a 1 : 1, incluso más preferido 7 : 2 a 4 : 2.

35 En más detalle, el compuesto de fosfonato esencial en el presente documento puede neutralizarse, dependiendo del grado de alcalinidad/acidez requerido, por medio de agentes convencionales que incluyen hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos, amoníaco y/o aminas. Aminas beneficiosas pueden representarse por alquil, dialquil y trialquilaminas que tienen, por ejemplo, de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, siendo dichos grupos en configuración lineal y/o ramificada. Alcanolaminas tales como etanolaminas, di- y tri-etanolaminas pueden constituir una clase preferida de agentes neutralizantes. También pueden usarse alquilaminas cíclicas tales como ciclohexilamina y morfolina, poliaminas tales como 1,2-etilendiamina, polietilenimina y polialcoximono- y poli-aminas.

45 Los compuestos de ácido fosfónico para su uso en la disposición inventiva pueden prepararse haciendo reaccionar una o más de las funciones N-H disponibles del radical amina con ácido fosforoso y formaldehído, en presencia de ácido clorhídrico, en medio acuoso que tiene un pH de generalmente inferior a 4 mediante calentamiento de esa mezcla de reacción, a una temperatura de normalmente superior a 70 °C durante un tiempo suficiente para completar la reacción.

Este tipo de reacción es convencional y muy conocido en el dominio de la tecnología y se han sintetizado ejemplos de los novedosos compuestos de fosfonato, como se describen más adelante, mediante la ruta de ácido clorhídrico.

En otro enfoque, los compuestos de ácido fosfónico pueden prepararse bajo sustancial exclusión de hidrácido y subproductos y productos intermedios correspondientes. Específicamente, los ácidos fosfónicos pueden prepararse en presencia de no más del 0,4%, preferentemente menos de 2000 ppm, de hidrácido, expresado en relación con el componente de ácido fosforoso (100%), haciendo reaccionar ácido fosforoso, una amina y formaldehído en relaciones de reactantes convencionales en presencia de un catalizador de ácido que tiene un pKa igual o inferior a 3,1, seguido de recuperación, en un modo conocido, del producto de reacción ácido fosfónico. El catalizador, que es preferentemente homogéneamente compatible con el medio de reacción, es decir, sin precipitación o separación de fases, puede representarse por ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido trifluoroacético, ácido trifluorometanosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido p-toluenosulfónico y ácido naftalenosulfónico. En otra variación del procedimiento catalítico homogéneo, los compuestos de ácido fosfónico también pueden fabricarse sustituyendo el catalizador homogéneo con uno heterogéneo, con respecto al medio de reacción, catalizador de ácido de Broensted seleccionado de combinaciones de óxido metálico ácido sólido como tal o soportado sobre un material de vehículo, una resina de intercambio catiónico que comprende copolímeros aromáticos funcionalizados de manera que se injerten restos de SO₃H sobre el grupo aromático y resinas perfluoradas que llevan grupos ácido carboxílico y/o sulfónico, y un catalizador de ácido derivado de la interacción de un soporte sólido que tiene un par libre de electrones sobre el que se deposita un ácido de Broensted orgánico o un compuesto que tiene un sitio de ácido de Lewis.

Las síntesis de los ejemplos de los compuestos de ácido fosfónico de la invención se describen en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

En toda la sección de ejemplos se usan las siguientes abreviaturas:

PIBMPA representa ácido propil-imino-bis(metilenfosfónico).

EIBMPA representa ácido etil-imino-bis(metilenfosfónico).

(A) Ejemplos de síntesis

165,19 g (1 mol) de L-fenilalanina se mezclan con una disolución de 164 g (2 moles) de ácido fosforoso en 147,8 g de ácido clorhídrico acuoso al 37% (1,5 moles) y 250 cm³ de agua. La mezcla se calienta con agitación a 110 °C. Se añaden 180,5 g de una disolución acuosa al 36,6% (2,2 moles) de formaldehído durante un periodo de 110 minutos mientras que se mantiene la temperatura de reacción entre 106 °C y 107 °C. Tras completarse la adición del formaldehído, la mezcla de reacción se mantiene, durante 90 minutos adicionales, a una temperatura de 107 °C a 108 °C. El análisis de RMN ³¹P del producto en bruto mostró la presencia de 68% de ácido L-fenil-alanina-bis(metilenfosfónico).

131,17 g (1 mol) de L-isoleucina se mezclan con una disolución de 164 g (2 moles) de ácido fosforoso en 147,8 g de ácido clorhídrico acuoso al 37% (1,5 moles) y 150 cm³ de agua. La mezcla se calienta con agitación a 110 °C. 180,5 g de una disolución acuosa al 36,6% de formaldehído (2,2 moles) se añaden durante un periodo de 100 minutos mientras que se mantiene la temperatura de reacción a 110 °C. Tras completarse la adición del formaldehído, la mezcla de reacción se mantiene a 110 °C durante 110 minutos adicionales. El análisis de RMN ³¹P del producto en bruto mostró la presencia de 69,7% de ácido L-isoleucina-bis(metilenfosfónico).

131,17 g (1 mol) de D,L-leucina se mezclan con una disolución de 164 g (2 moles) de ácido fosforoso en 147,8 g de ácido clorhídrico acuoso (1,5 moles) y 150 cm³ de agua. La mezcla se calienta, con agitación, a 105 °C. Luego se añaden 180,5 g de una disolución acuosa al 36,6% de formaldehído (2,2 moles) durante un periodo de 100 minutos mientras que se mantiene la temperatura de reacción entre 105 °C y 110 °C. Tras completarse la adición del formaldehído, la mezcla de reacción se mantiene a 110 °C durante 60 minutos adicionales. El análisis de RMN ³¹P del producto en bruto mostró la presencia de 69,7% de ácido D,L-leucina-bis(metilenfosfónico).

117,15 g (1 mol) de L-valina se mezclan con una disolución de 164 g (2 moles) de ácido fosforoso en 147,8 g de ácido clorhídrico al 37% (1,5 moles) y 150 g de agua. La mezcla se calienta, con agitación, a 110 °C. Se añaden 180,5 g de formaldehído acuoso al 36,6% (2,2 moles) en 85 minutos mientras que se mantiene la temperatura de reacción a 107 °C. Tras completarse la adición del formaldehído, la mezcla de reacción se mantiene a 107 °C durante 60 minutos adicionales. El análisis de RMN ³¹P del producto de reacción, tal cual, mostró la presencia de 70,3% de ácido L-valina-bis(metilenfosfónico).

89 g (1 mol) de L-alanina se mezclan con 164 g (2 moles) de ácido fosforoso en 147,81 g de ácido clorhídrico acuoso al 37% (1,5 moles) y 150 g de agua. La mezcla se calienta, con agitación, a 110 °C. Luego se añaden 180,51 g de formaldehído acuoso al 36,6% (2,2 moles) durante un periodo de 120 minutos mientras que se mantiene la temperatura

de la mezcla de reacción entre 110 °C y 115 °C. Tras completarse la adición del formaldehído, la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 106 °C durante 60 minutos adicionales. El análisis de RMN ³¹P del producto de reacción mostró la presencia de 77,6% de ácido L-alanina-bis(metilenfosfónico).

5 Se hizo reaccionar arginina, de un modo convencional, con ácido fosforoso y formaldehído en presencia de ácido clorhídrico. La reacción en bruto se encontró que estaba sustancialmente completa, 72,7%, representada por un derivados de ácido bis(alquilenfosfónico). Este producto de reacción se usó en los ejemplos de uso.

10 91,33 g (0,5 moles) de clorhidrato de L-lisina se mezclan con 164 g (2 moles) de ácido fosforoso en 73,91 g de ácido clorhídrico acuoso al 37% (0,75 moles) y 120 g de agua. La mezcla se calienta, con agitación, a 105 °C. Se añaden 180,51 g de formaldehído acuoso al 36,6% (2,2 moles) durante un periodo de 120 minutos mientras que se mantiene la temperatura de reacción entre 106 °C y 109 °C. Tras completarse la adición del formaldehído, la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 106 °C durante 50 minutos adicionales. El análisis de RMN ³¹P del producto de reacción mostró la presencia de 72,2% de ácido L-lisina tetra(metilenfosfónico) y aproximadamente el 14% de ácido ácido 2-amino-6-imino-bis(metilenfosfónico)hexanoico. Esta preparación se usó en los ejemplos de uso bajo el nombre "tetrafosfonato".

15 273,98 g (1,5 moles) de clorhidrato de L-lisina se mezclan con 369 g (4,5 moles) de ácido fosforoso en 221,72 g de HCl acuoso al 37% (2,25 moles) y 400 g de agua. La mezcla se calienta con agitación a 106 °C. Se añaden 404,14 g de formaldehído acuoso al 36,6% (4,95 moles) durante un periodo de 180 minutos mientras que se mantiene la temperatura de reacción entre 106 y 112 °C. Tras completarse la adición del formaldehído, la mezcla de reacción se calienta durante 60 minutos adicionales a 110 °C. El análisis de RMN ³¹P del producto en bruto muestra la presencia de 52,1% de ácido L-lisina-tetra(metilenfosfónico), aproximadamente 19,7% de ácido ácido 2-amino-6-imino-bis(metilenfosfónico)hexanoico y aproximadamente 22% de difosfonato de N-Me L-lisina. Esta composición se corresponde con un promedio aproximado de 2 grupos ácido metilenfosfónico por resto de L-lisina. Esta preparación se usó en los ejemplos de uso bajo el nombre "difosfonato".

25 147,13 g (1 mol) de ácido L-glutámico se mezclan con una disolución de 164 g (2 moles) de ácido fosforoso en 147,8 g de HCl acuoso al 37% (1,5 moles) y 120 ml de agua. Esta mezcla se calienta, con agitación, a 110 °C. Se añaden 180,5 g de formaldehído acuoso al 36,6% (2,2 moles) durante un periodo de 105 minutos mientras que se mantiene la temperatura de reacción a aproximadamente 110 °C. Tras completarse la adición del formaldehído, la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene a 110 °C

"Glicina PIBMPA" (mezcla de producto de mono y bis-alquilación)

30 La Disolución 1 se prepara mezclando a temperatura ambiente 15,02 g (0,2 moles) de glicina con 75 ml de agua y 96 g (1,2 moles) de una disolución al 50% de NaOH en agua. La Suspensión 1 se prepara mezclando 117,3 g (0,4 moles) de ácido 3-cloropropiliminobis(metilenfosfónico) al 96% de pureza y 150 cc de agua. A esta suspensión se añaden gradualmente 48 g (0,6 moles) de disolución al 50% de NaOH en agua diluida a 100 ml con agua entre 5 y 10 °C. La Disolución 2 así obtenida se mezcla con la Disolución 1 entre 5 y 10 °C. Al final de esta adición, 8 g (0,1 moles) de disolución al 50% de NaOH en agua se añaden a la mezcla, que se calienta a 105 °C durante 5 horas. El análisis de RMN ³¹P de la mezcla de reacción en bruto muestra 67,4% en peso/peso de ácido glicina-bis[propil-3-iminobis(metilenfosfónico)]; 2,2% en peso/peso de ácido glicina-propil-3-iminobis(etilenfosfónico) y 3% en peso/peso de la sal de azetidinio correspondiente.

"Glicina EIBMPA" (mezcla de producto de mono y bis-alquilación)

40 Se prepara una disolución de glicinia mezclando a temperatura ambiente 7,51 g (0,1 moles) de glicina con 30 ml de agua y 8 g (0,1 moles) de una disolución al 50% de NaOH en agua. La Suspensión 1 se prepara mezclando 55,72 g (0,2 moles) de ácido 2-cloroetiliminobis(metilenfosfónico) al 96% de pureza y 150 cm³ de agua. A esta suspensión se añaden gradualmente 15 g (0,1875 moles) de disolución al 50% de NaOH en agua diluida a 100 ml con agua entre 5 y 10 °C. La Disolución 1 se prepara diluyendo 53 g (0,6625 moles) de NaOH al 50% en agua a un volumen total de 110 ml. La Disolución 1 y la Suspensión 1 se añaden gradualmente con agitación a la disolución de glicinia entre 8 y 12 °C. Al final de esta adición, 4 g (0,25 moles) de disolución al 50% de NaOH en agua se añaden a la mezcla, que se calienta a 100 °C durante 5 horas. El análisis de RMN ³¹P de la mezcla de reacción en bruto muestra 74,5% en peso/peso de ácido glicina-bis[etil-2-imino-bis(metilenfosfónico)]; 7,1% en peso/peso de ácido glicina-etil-2-iminobis(metilenfosfónico) y 4,8% en peso/peso de ácido 2-hidroxietilimino-bis(metilenfosfónico).

50 Los beneficios asociados a las composiciones según la presente invención pueden ilustrarse, directamente y/o indirectamente, por medio de procedimientos de prueba específicos, algunos de los cuales se muestran en los siguientes ejemplos de uso.

Ejemplos de uso

La eficacia de la dispersión de arcilla es un parámetro significativo en muchos tratamientos de superficies tales como la

limpieza de textiles. Esta propiedad se demuestra con la ayuda del siguiente procedimiento de prueba.

Dispersión de arcilla

Esta prueba se usa para determinar y comparar la eficacia de los agentes de fosfonato de la presente invención.

5 Un litro de disolución al 0,15% en peso/peso del fosfonato seleccionado se prepara en agua de grifo. El pH de la disolución se lleva a 11,5 mediante la adición de una disolución acuosa al 50% de hidróxido sódico. Se añade caolín (1 g) y el líquido se agita, a temperatura ambiente, hasta que se obtiene una suspensión homogénea. La suspensión se introduce entonces en un cono Imhoff. Gradualmente aparece una segunda fase en el fondo del cono y su nivel se registra a intervalos regulares (5, 15, 30, 60 y 120 minutos). El aspecto y color de las dos fases también se registraron a los mismos intervalos. El porcentaje de dispersión proporcionado por el producto probado después de 120 minutos se calcula del siguiente modo por referencia a una prueba en blanco que no contiene un fosfonato.

10 % de dispersión = 100 – (nivel de la fase inferior (en ml) x 100 / nivel de la fase inferior en el blanco (en ml)).

Tolerancia del calcio

15 Esta prueba se usa para medir y comparar la tolerancia del calcio de compuestos de fosfonato. La tolerancia del calcio es un parámetro (calificativo) indirecto para usar compuestos de fosfonato seleccionados en presencia de mayores niveles de dureza del agua, por ejemplo, calcio y magnesio.

Una disolución del producto probado se prepara en 1200 ml de agua de manera que se corresponda con una disolución de ácido activo de 15 ppm en 1320 ml. La disolución se calienta a 60 °C y su pH se ajusta a 10 mediante la adición de una disolución al 50% de hidróxido sódico. La turbidez se mide con un espectrofotómetro Hach, modelo DR 2000, fabricado por Hach Company, P.O. Box 389, Loveland, CO 80539, EE.UU., y se informa en unidades de UTF^(*). La concentración de calcio en la disolución probada se aumenta gradualmente por incrementos de 200 ppm de calcio basados en la disolución probada. Después de cada adición de calcio el pH se ajusta a 10 mediante la adición de una disolución al 50% de hidróxido sódico y la turbidez se mide 10 minutos después de la adición del calcio. Se hacen un total de 6 adiciones de disolución de calcio.

(*) UTF = Unidades de turbidez de formazina.

25 Eliminación de manchas

Esta prueba se usa para determinar y comparar el rendimiento de la eliminación de manchas de formulaciones de detergente seleccionadas.

30 Una formulación de detergente base típica se prepara mezclando juntos 12 g de oxoalcohol C₁₃-C₁₅ etoxilado con 8 moles de óxido de etileno, 10 g de ácido graso C₈-C₁₈ de coco, 6 g de trietanolamina, 4 g de 1,2 propanodiol, 15 g de sal sódica de alquil C₁₀-C₁₃-bencenosulfonato lineal, 3 g de etanol y 50 g de agua. Los cuatro primeros componentes se añaden en el orden indicado y se calientan a 50 °C hasta que se obtiene un líquido uniforme antes de añadir los otros componentes.

35 La prueba de eliminación de manchas se realiza a 40 °C en un tergotómetro usando un litro de agua urbana por lavado al que se añaden 5 g de la formulación de detergente base y 50 ppm como ácido activo del fosfonato probado. Se añaden probetas de manchas al líquido, que se agita a 100 rpm durante 30 minutos. Después del ciclo de lavado, las muestras de tela se aclaran con agua urbana y se secan en la estufa durante 20 minutos a 50 °C. La blancura de las muestras de tela se mide con Elrepho 2000, fabricado por Datacolor de Dietlikon, Suiza. El equipo se normaliza, de un modo convencional, con patrones negros y blancos antes de la medición de las muestras de tela lavadas. El valor cromático Rz se registra para cada muestra de tela antes y después del ciclo de lavado. El porcentaje de eliminación de manchas para una mancha y formulación específica se calcula del siguiente modo:

$$\% \text{ de eliminación de manchas} = \frac{(Rz_w - Rz_i)}{(100 - Rz_i)} \times 100$$

con Rz_w = el valor Rz para la muestra de tela lavada

Rz_i = el valor Rz para la muestra de tela sin lavar.

Procedimiento de inhibición de incrustaciones de carbonato cálcico

45 Estos procedimientos se usan para comparar la capacidad relativa de fosfonatos seleccionados para inhibir la formación de incrustaciones de carbonato cálcico en, por ejemplo, aplicaciones para lavar la ropa.

Se preparan las siguientes disoluciones:

- Tampón de pH: Una disolución al 10% de NH₄Cl en agua desionizada se ajusta a pH 9,5 con disolución acuosa al 25% de NH₄OH.
- Tampón de pH: Una disolución al 10% de NH₄Cl en agua desionizada se ajusta a pH 10,0 con disolución acuosa al 25% de NH₄OH.
- 5 • Disolución madre de inhibidor 1: Se prepara una disolución “tal cual” al 1% de cada inhibidor. Estas disoluciones contienen 10.000 ppm de inhibidor “tal cual”.
- Disolución madre de inhibidor 2: Se prepara una disolución “tal cual” al 10% de cada inhibidor. Estas disoluciones contienen 100.000 ppm de inhibidor “tal cual”.
- 10 • Disolución de prueba de inhibidor 1: Pesar con exactitud 1 g de disolución madre de inhibidor 1 en una botella de vidrio de 100 ml y ajustar a 100 g con agua desionizada. Estas disoluciones contienen 100 ppm de inhibidor “tal cual”.
- Disolución de prueba de inhibidor 2: Pesar con exactitud 1 g de disolución madre de inhibidor 2 en una botella de vidrio de 100 ml y ajustar a 100 g con agua desionizada. Estas disoluciones contienen 100 ppm de inhibidor “tal cual”.
- 15 • Disolución 2 N de hidróxido sódico.

La prueba se lleva a cabo del siguiente modo:

En una botella de vidrio de 250 ml se disponen 75 g de agua de 38° franceses; niveles apropiados de las disoluciones madre o de prueba de inhibidor correspondientes a 0, 5, 10, 20, 50, 200, 500, 1000, 2500 y 5000 ppm de inhibidor “tal cual” y 5 ml de disolución tampón de pH 9,5. El pH de la mezcla se ajusta a 10, 11 ó 12 mediante la adición de hidróxido sódico 2 N y se añade la cantidad apropiada de agua desionizada para ajustar el peso de líquido total a 100 g de disolución.

La botella se tapa inmediatamente y se dispone en un agitador controlado a 50 °C durante 20 horas. Después de 20 horas las botellas se sacan del agitador y aproximadamente 50 ml de la disolución caliente se filtran usando una jeringuilla dotada de un filtro de 0,45 micrómetros. Este filtrado se diluye con 80 ml de agua desionizada y se estabiliza con 1 ml de la disolución de tampón a pH 10. El calcio en disolución se valora usando una disolución 0,01 M de EDTA y un electrodo selectivo para calcio combinado con un electrodo de calomelanos.

El rendimiento del inhibidor se calcula del siguiente modo:

$$\% \text{ de eliminación de incrustaciones} = \frac{V_1 - V_0}{V_2 - V_0}$$

en la que: V₀ es el volumen de la disolución de EDTA necesario para el blanco

30 V₂ es el volumen de la disolución de EDTA necesario para el 100% de inhibición y se determina valorando una disolución que contiene 10 ml de la disolución madre de inhibidor 2 diluida con agua desionizada a 100 g de peso total.

V₁ es el volumen de la disolución de EDTA necesario para la muestra de prueba.

La estabilización de peróxidos se prueba del siguiente modo.

35 Procedimiento de estabilización de peróxidos

En una botella de vidrio de 250 ml llena de 200 ml de agua desionizada estabilizada a 40 °C añadir los siguientes componentes: 0,4 g de hierro, 35 ppm del estabilizador de blanqueo probado, 0,53 g de bicarbonato sódico, 0,42 g de carbonato sódico, 0,14 g de perborato de sodio tetrahidratado y 0,06 g de tetraacetiletilendiamina (TAED). Disolver estos componentes en el agua usando un baño ultrasónico. Después de un minuto de tal tratamiento la botella se transfiere al baño de agua fijado a 40 °C y se toman muestras (10 ml cada una) de la botella de prueba 2, 6, 10, 15, 20 y 30 minutos después. A estas muestras se añaden 10 ml de yoduro de potasio 1 M y 10 ml de ácido sulfúrico acuoso al 20% antes de la valoración inmediata con una disolución de tiosulfato 0,01 N normalizada.

Los resultados de la prueba fueron los siguientes.

ES 2 413 256 T3

Dispersión de arcilla

Tiempo (min)	Prueba en blanco		L-Lisina-ph.		D,L-Alanina-ph.	
	ml (1)	(2)	ml (1)	(2)	ml (1)	(2)
5	5,5		0,1		0,2	
	amarilla	clara	amarilla	turbia	amarilla	turbia
	amarilla		amarilla		amarilla	
15	5,5		0,2		0,4	
	amarilla	clara	amarilla	turbia	amarilla	turbia
	amarilla		amarilla		amarilla	
30	5,5		0,3		0,6	
	amarilla	clara	amarilla	turbia	amarilla	turbia
	amarilla		amarilla		amarilla	
60	5		0,5		0,9	
	amarilla	clara	amarilla	turbia	amarilla	turbia
	amarilla		amarilla		amarilla	
120	5		0,8		1,1	
	amarilla	clara	amarilla	turbia	amarilla	turbia
	amarilla		amarilla		amarilla	
% de dispersión	0,0		84,0		78,0	

(1) = fase inferior;
(2) = fase superior;
L-Lisina-ph. = ácido L-lisina-tetra(metilenfosfónico); D,L-Alanina-ph. = ácido D,L-alanina-bis(metilenfosfónico);

Dispersión de arcilla

Tiempo (min)	Prueba en blanco	Ácido 6-Aminohexanoico PIBMPA	Glicina PIBMPA
	ml (1) (2)	ml (1) (2)	ml (1) (2)
5	6 turbia	0,15 turbia	0,4 turbia
15	7 turbia	0,4 turbia	0,6 turbia
30	6 turbia	0,55 turbia	0,9 turbia
60	6 clara	0,8 turbia	1,1 turbia
120	6 clara	1 turbia	1,2 turbia
% de dispersión	0,0	82	78

ES 2 413 256 T3

Tiempo (min)	Prueba en blanco ml (1)(2)	Glicina EIBMPA ml (1) (2)	2-(2-Aminoetoxi)etanol PIBMPA ml (1)(2)
5	6 turbia	0,2 turbia	0,5 turbia
15	7 turbia	0,5 turbia	0,75 turbia
30	6 turbia	0,7 turbia	1,0 turbia
60	6 clara	1,0 turbia	1,0 turbia
120	6 clara	1,2 turbia	1,4 turbia
% de dispersión	0,0	78	74

Inhibición de incrustaciones de carbonato cálcico

Ácido L-lisina-tetra(metilenfosfónico)

Nivel de adición de fosfonato ppm tal cual	% de inhibición de incrustaciones de carbonato cálcico a		
	pH 10	pH 11	pH 12
0	17,63	2	1,7
5	100	24	14
10	100	57	30
20	74	75	45
50	72	86	55
200	66	68	47
500	49	59	49
1000	86	63	96
2500	97	98	95
5000	100	99	91

5

20	39,83	1,74	1,77
50	73,36	3,10	5,11
200	100,00	13,60	13,81
500	80,77	86,54	80,80
1000	100,00	88,31	81,36
2500	100,00	92,17	82,05
5000	100,00	99,20	83,55

Ácido D,L-alanina-bis(metilenfosfónico)

Nivel de adición de fosfonato ppm tal cual	% de inhibición de incrustaciones de carbonato cálcico a		
	pH 10	pH 11	pH 12
0	28,40	2,00	1,70
5	66,80	4,30	3,00
10	96,20	3,00	3,20
20	97,80	6,00	10,50
50	95,30	82,30	36,30
200	100,00	76,80	76,10
500	95,40	80,00	76,4
1000	98,00	94,80	72,70
2500	96,00	91,00	85,50
5000	71,00	96,00	90,40

Ejemplo II

Tolerancia de Ca en agua desionizada a 60 °C y pH 10

Productos probados a 15 ppm de ácido activo en 1320 ml	Ca ⁺² añadido (ppm)	Turbidez (UTF)	Aspecto tras la adición
Ácido L-lisina-tetra(metilenfosfónico)	0	0	clara
	200	9	solución turbia
	400	10	solución turbia
	600	10	solución turbia
	800	10	solución turbia
	1000	10	solución turbia
	1200	10	solución turbia
Ácido D, L-alanina-bis(metilenfosfónico)	0	0	clara
	200	0	clara
	400	0	clara
	600	0	clara
	800	0	clara
	1000	0	clara
	1200	0	clara

Propiedades de eliminación de manchas

% de eliminación de manchas con manchas de prueba (*)

Detergente base	Té 10020	Aceite 10050	Arcilla 10055	Césped EMPA 164	Vino 10031
Blanco de detergente base	26,3	44,2	51,3	14,5	51
+ 50 ppm de L-lisina-ph	37,6	58	52,5	14,9	54,2
+ 50 ppm de D,L-alanina-ph.	32	47	53,6	14,7	54,2

Los resultados de las pruebas adicionales son los siguientes.

Inhibición de incrustaciones de carbonato cálcico

5 Glicina PIBMPA

Nivel de adición de fosfonato ppm tal cual	% de inhibición de incrustaciones de carbonato cálcico a		
	pH 10	pH 11	pH 12
0	4,9	6,2	2,0
1	36,3	2,8	4,2
5	63,9	1,4	1,4
10	95,3	15,4	17,4
20	96	27,3	23,8
50	98,6	83,3	51,4
200	98,8	78,4	60,6
500	91,3	74	52,2
1000	84,3	96	96,1
2500	82,5	96,8	90,4
5000	92,3	95,3	81,5

Propiedades de eliminación de manchas

% de eliminación de manchas con manchas de prueba

<u>Detergente base</u>	Té	Aceite	Arcilla	Césped	Vino
	Blanco de detergente base	14,7	30,2	47,1	11,1
+ 100 ppm de Dequest 2016	28,9	32,7	47,8	13,2	57,0
+ 100 ppm de Dequest 2066	22,0	31,7	47,2	12,8	56,4

ES 2 413 256 T3

Propiedades de estabilización de peróxidos

Fosfonato probado	Tiempo (min)	% de oxígeno activo restante
Ninguno	0	100
	2	92
	6	80
	10	71
	15	61
	20	53
	30	43
	+ 35 ppm de Dequest 2066	0
2		100
6		99
10		97
15		95
20		94
30		90
+35 ppm de Glicina EIBMPA		0
	2	99
	6	98
	10	96
	15	92
	20	89
	30	86

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tratamiento de superficies que comprende un agente tensioactivo, y opcionalmente otros componentes y aditivos, caracterizada porque la composición comprende:

(a) del 99,9 al 40% en peso (basado en la suma de (a) y (b)) de un agente tensioactivo; y

5 (b) del 0,1 al 60% en peso (basado en la suma de (a) y (b)) de un compuesto de ácido fosfónico seleccionado del grupo de:

ácidos aminoácido-alquilenfosfónicos que tienen la fórmula



en la que A^2 tiene la fórmula

10 $HOOC-C(NH_2)(R)(R')$

en la que R y R' están seleccionados independientemente de restos de hidrocarburo C_1-C_{20} lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido con grupos de hidrocarburo C_1-C_{12} lineal, ramificado, cíclico o aromático, opcionalmente sustituido con OH, NH_2 y/o COOH, y uno de R o R' puede ser hidrógeno,

15 con la condición de que se excluyan:

compuestos en los que R y/o R' sean restos ricos en electrones que contengan, al menos, un par libre de electrones, resto que está directamente unido a un resto aromático por un enlace covalente; o compuestos aromáticos en los que al menos uno de los átomos de carbono ha sido sustituido con un heteroátomo; y en el caso de que R sea $-C(X)(R'')(R''')$ y R', R'' y R''' sean hidrógeno, compuestos en los que X sea un grupo aceptor de electrones seleccionado de NO_2 , CN, COOH, SO_3H , OH y halógeno, y

20 en los que X sea un grupo aceptor de electrones seleccionado de NO_2 , CN, COOH, SO_3H , OH y halógeno, y

con la condición adicional de que si:

A^2 es L-lisina, al menos un radical amino de L-lisina lleve 2 (dos) restos ácido alquilenfosfónico; y si

25 A^2 es ácido L-glutámico, el término fosfonato de ácido glutámico represente una combinación del 50-90% en peso de ácido pirrolidocarboxílico-N-metilenfosfónico y del 10-50% en peso de ácido L-glutámico-difosfónico, expresados basándose en los productos de reacción; y

B sea un resto de ácido alquilenfosfónico que tenga de 1 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo e y sea un número entero en el intervalo de 1 a 10.

30 2. La composición según la reivindicación 1, en la que A^2 es L-lisina, en la que L-lisina que lleva un grupo ácido alquilenfosfónico unido a radical(es) amino representa no más del 20% en moles de la suma de L-lisina que lleva uno y dos grupos ácido alquilenfosfónico unidos a radicales amina.

35 3. La composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que A^2 es L-lisina, en la que el ácido L-lisina-alquilenfosfónico se representa por una mezcla de L-lisina que lleva dos grupos ácido alquilenfosfónico unidos a radical amino (lisina di) y L-lisina que lleva cuatro grupos ácido alquilenfosfónico (lisina tetra), por lo que la relación de peso de lisina tetra con respecto a lisina di está en el intervalo de 9 : 1 a 1 : 1.

4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agente surfactante está seleccionado del grupo de surfactantes catiónicos, no iónicos, aniónicos, anfóteros y de ión bipolar y mezclas de los mismos, y está presente en un nivel del 2 al 40% en peso (basado en la composición total).

40 5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que A^2 es

- D,L-alanina, e y es 2;

- L-alanina, e y es 2;

- L-fenilalanina, e y es 2;

- L-lisina, e y está en el intervalo de 2 a 4;

- L-arginina, e y está en el intervalo de 2 a 6;
- L-treonina, e y es 2;
- L-metionina, e y es 2;
- L-cisteína, e y es 2; y

5 - ácido L-glutámico, e y es 1 a 2.

6. Una composición de tratamiento granular según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que contiene un coadyuvante de detergente en un nivel del 2 al 60% en peso (basado en la composición total).

7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que los componentes surfactantes representan del 2 al 50% en peso (basado en la composición total).

10 8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que los componentes surfactantes representan del 3 al 40% en peso (basado en la composición total) y el componente de fosfonato representa del 0,1 al 5% en peso (basado en la composición total).

9. El uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para el tratamiento de superficies.

15 10. El uso según la reivindicación 9 en lavado de ropa textil, tratamiento de textiles y textiles industriales, tratamiento de superficies duras, aplicaciones de lavavajillas doméstico e industrial.

11. Un procedimiento para tratar una superficie que comprende la etapa de aplicar una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.