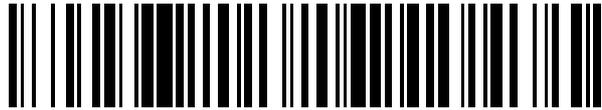


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 183**

51 Int. Cl.:

**C05D 9/02** (2006.01)

**C11D 3/33** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2012 E 12729612 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2726442**

54 Título: **Aminocarboxilatos modificados con estabilidad en almacenamiento y procesabilidad mejoradas**

30 Prioridad:

**29.06.2011 EP 11171904**

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

**21.07.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LANG, FRANK-PETER;  
HARTMANN, MARKUS;  
GARCIA, MARCOS ALEJANDRA y  
HUEFFER, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 578 183 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

Aminocarboxilatos modificados con estabilidad en almacenamiento y procesabilidad mejoradas

La invención se refiere a aminocarboxilatos en forma sólida, que presentan una mayor estabilidad en almacenamiento y una procesabilidad mejorada, así como a su uso en productos domésticos, en particular agentes de lavado, de limpieza y de cuidado, como fertilizante con oligonutrientes para plantas y en procedimientos técnicos.

Los aminocarboxilatos son un grupo muy importante de agentes complejantes. Los agentes complejantes, en particular los aminocarboxilatos, desempeñan hoy en día un papel importante en todos los procesos en los que participa el agua. Un problema central es, en este caso, la alteración de estos procesos mediante la incorporación de iones de metal indeseados, tales como, por ejemplo, los endurecedores del agua  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , de  $\text{Ba}^{2+}$  y de iones de metal pesado. La causa de las alteraciones de los procesos se basa, por un lado, en la formación de precipitados escasamente solubles de sales de metal alcalinotérreo o de metal pesado. La consecuencia son por ejemplo revestimientos sobre superficies de intercambio de calor y con ello un perjuicio de la transferencia de calor atascos de conducciones, válvulas o boquillas. Así mismo, mediante determinados iones de metal pesado, tales como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  o  $\text{Cu}^{2+}$  se inician reacciones catalíticas. Estas pueden llevar a una descomposición indeseada de constituyentes de la formulación, por ejemplo a la descomposición de peróxido de hidrógeno en el blanqueo de celulosa en la fabricación de papel o a la descomposición del sistema de blanqueo en detergentes de gran potencia. Para evitar estos efectos perturbadores, ha dado el mejor resultado enmascarar los iones de metal mediante agentes complejantes. Con ello se disminuye la concentración de iones de metal libres, de modo que se evita por ejemplo la formación de precipitados escasamente solubles o la catálisis de reacciones químicas indeseadas. Debido a su estabilidad adecuada frente a otros constituyentes de la formulación o sustancias auxiliares de proceso, tales como ácidos, álcalis, agentes oxidantes o reductores, así como frente a influencias térmicas, los aminocarboxilatos encuentran un gran número de los más diversos campos de uso como agentes complejantes.

Los aminocarboxilatos se usan por ejemplo en los siguientes campos de aplicación: para el desendurecimiento de agua, en particular de agua de alimentación de calderas; en agentes de lavado para materiales textiles, con el fin de mejorar la detergencia primaria y el poder detergente secundario (reducción de la incrustación y el agrisamiento de tejido), así mismo para evitar deposiciones sobre varillas calefactoras y para la estabilización del sistema de blanqueo (perborato, percarbonato) en detergentes de gran potencia y agentes blanqueantes; en jabones para evitar el enranciamiento y decoloraciones, ambos provocados por trazas de metales pesados; en limpiadores ácidos, neutros o alcalinos para el sector doméstico y la industria, por ejemplo en agentes de limpieza de automóviles, limpiadores en frío, limpiadores multiusos, limpiadores desinfectantes, limpiadores de lechería, limpiadores de sanitarios, agentes de limpieza de botellas y en limpiadores para la vajilla a máquina; en la fabricación de papel y de celulosa, tal como el blanqueo de celulosa, el blanqueo de pulpa de madera y el destintado en el reciclaje de papel reciclable; en el pretratamiento de metal tal como la limpieza de hierro, acero, zinc, estaño, aluminio, cobre, latón y otros metales para evitar precipitados de fosfatos, carbonatos, silicatos, jabones de metal alcalinotérreo y de metal pesado, y sales insolubles de tensioactivos aniónicos sobre piezas de aparatos y las superficies que van a limpiarse; en la técnica de superficies tal como, por ejemplo, a) en baños galvánicos para mejorar la estabilidad de los baños y la optimización de las reacciones que transcurren en el ánodo y el cátodo así como b) el encobrado químico, sin corriente; en el mecanizado de metales para la producción de concentrados de emulsión y disolución tales como por ejemplo lubricantes y agentes de impregnación, aceites de perforación, emulsiones de aceite de arrastre, agentes auxiliares de procesamiento de metales diluibles en agua y solubles en agua, soluciones y emulsiones hidráulicas; en el acabado de materiales textiles en procesos de procesamiento y de acabado tales como cocción, descruce en autoclave, blanqueo, teñido y acabado de alta calidad del tejido; en la fabricación de cuero para la curtido vegetal en particular en agua que contiene hierro; en baños fotográficos, en particular en este caso para la complejación de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  tal como por ejemplo a) en baños de revelado para evitar precipitados de sulfito de calcio y sulfato de calcio, que sobre las capas fotográficas llevan a un toque grisáceo y contaminan los aparatos de revelado y b) en bandas de blanqueo y de fijación del blanqueo en el procesamiento de materiales fotográficos en color, en particular complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  - EDTA para llevar a cabo el blanqueo y la fijación en una etapa de proceso; en productos cosméticos (en particular EDTA) para enmascarar iones de metal pesado para evitar enranciamiento y decoloraciones; en fertilizantes con oligonutrientes (micronutrientes), en particular EDTA, en forma de los complejos con oligoelementos importantes tales como hierro, manganeso, magnesio, cobre, zinc, molibdeno o cobalto para cultivos agrarios (por ejemplo en el cultivo de viñedos, frutas y lúpulo) para retrasar el suministro de oligoelementos; en la obtención y el procesamiento de caucho para la protección contra metales pesados, en particular trazas de cobre y manganeso, que están contenidas como impureza ya en el caucho sin procesar y pueden introducirse adicionalmente mediante aditivos, por ejemplo pigmentos, y que provocan un envejecimiento prematuro del caucho; en la producción de caucho sintético, en particular polímeros mixtos de butadieno-estireno, como constituyente del sistema de redox-catalizador; en la metalurgia por ejemplo como eliminador de metales como constituyente de soluciones de desmetalización para retirar recubrimientos de metal infructuosos (por ejemplo de níquel) o en baños de desherrumbramiento y descascarillado; como aditivo en tintas de impresión, por ejemplo en la impresión *offset* para evitar tonos y estructuras; en el tratamiento de aguas para evitar o eliminar revestimientos de sulfato de calcio, carbonato de calcio o fosfato de calcio en hervidores, instalaciones de evaporación, intercambiadores de calor o en filtros; en la depuración de gases de combustión, por ejemplo en forma de quelatos de EDTA, para eliminar  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_2$  de los gases de combustión, por ejemplo por medio del denominado procedimiento simultáneo; para eliminar revestimientos, en particular de magnetita, en los generadores de vapor de centrales térmicas así como en circuitos

de calefacción; en lacas, especialmente en pinturas acuosas; en el procesamiento de alimentos; en la industria farmacéutica; en procedimientos de separación de química fina, por ejemplo para la obtención de tierras raras; como agentes eluyentes en determinados procesos de separación con ayuda de intercambiadores de iones y en muchas otras aplicaciones técnicas. Lo más cercano a los campos de aplicación mencionados anteriormente de agentes complejantes está contenido en los folletos "Trilon® Komplexbildner" y "Technische Reinigungsmittel" de BASF. A los aminocarboxilatos empleados como agentes complejantes pertenecen por ejemplo las sales de los siguientes ácidos aminocarboxílicos: ácido nitrilotriacético (NTA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido glutámico-ácido diacético (GLDA), ácido 1,3-propilendiaminotetraacético (PDTA), ácido etilendiamino-N,N'-bis-2-hidroxifenilacético (EDDHA), ácido hidroxietiliminodiacético (HEIDA), ácido iminodisuccínico (IDS), ácido etilendiaminodisuccínico (EDDS), ácido  $\beta$ -alanin-diacético ( $\beta$ -ADA). Los aminocarboxilatos se encuentran en el mercado a este respecto como ácido aminocarboxílico libre y total o parcialmente neutralizados como sal de Li, sal de Na, como sal de K, como sal de amonio, como sal de Mg, como sal de Ca o en forma de sales mixtas, por ejemplo como sales de Na-Ca. Así mismo se comercializan también en forma de sus quelatos de metal, por ejemplo con  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  o  $\text{Co}^{2+}$ . Para el uso de aminocarboxilatos en los campos de aplicación descritos anteriormente se ofrecen aminocarboxilatos como solución acuosa o en forma sólida, como polvo, como granulados o gránulos.

Los documentos GB 2 311 538 A, US 6 162 259 A y GB 2 311 535 A divulgan agentes de lavado que contienen aminotricarboxilato, en particular MGDA, ácido silícico y otros materiales auxiliares. El documento EP 0 053 246 A1 divulga un fertilizante con varios oligonutrientes, que contiene elementos oligonutrientes complejantes en forma de compuestos de quelato aniónicos con uno o varios N-carboxialquilaminoácidos y óxido de magnesio. El documento US 4 663 071 A divulga un agente de lavado que contiene EDTA, sal de ácido grasoso, STPP y otros materiales auxiliares sólidos. El documento WO 2007/052004 A1 divulga un agente para el lavado de la vajilla a máquina, que contiene hasta al menos el 20 % en peso de MGDA y/o GLDA, el 5-50 % en peso de ácido silícico, el 0,1-30 % en peso de sal de ácido grasoso y otros materiales auxiliares sólidos. Las soluciones acuosas tienen la desventaja de que solo pueden producirse con contenidos en sólido relativamente bajos, lo que aumenta los costes de transporte para los clientes. Así mismo, para el almacenamiento, necesitan tanques calentables y sistemas correspondientes, para proporcionar la aplicación técnica respectiva, tal como por ejemplo bombas, conducciones tubulares y boquillas, lo que representa un gasto técnico nada despreciable. Las formas sólidas disponibles habituales en el comercio de los aminocarboxilatos tales polvo, granulados o gránulos tienen a su vez la desventaja de que son fuertemente higroscópicos. Esto dificulta considerablemente su manipulación, especialmente en zonas climáticas con mayor humedad del aire. Por este motivo, deben crearse con frecuencia condiciones climáticas controladas, lo que va acompañado igualmente de un gran gasto técnico. También deben volver a cerrarse herméticamente recipientes sin abrir, en función del aminocarboxilato, lo que no es posible en sacos o bolsas grandes. Independientemente de su higroscopia, los aminocarboxilatos en forma de polvo muestran, debido a altas fuerzas de cohesión entre las partículas, también un comportamiento de flujo muy escaso, que dificulta considerablemente el transporte y la dosificación exacta por ejemplo en la producción de polvos de lavado. Por último, los productos muestran una escasa estabilidad en almacenamiento en la acción mecánica de presión, tal como actúa por ejemplo en el apilamiento de bolsas grandes sobre los productos empaquetados.

El objetivo de la presente invención es por lo tanto proporcionar ácidos aminocarboxílicos libres, parcialmente neutralizados o totalmente neutralizados en forma de polvos, granulados o gránulos, que disponen de una estabilidad física adecuada y son fáciles de almacenar y de procesar para el usuario.

Se descubrió ahora que este fin puede conseguirse mediante la adición de al menos un aditivo (B) al aminocarboxilato (A) que se encuentra en forma sólida. A este respecto el aminocarboxilato (A) puede encontrarse en forma pura o como mezcla con uno o varios materiales auxiliares (C), por ejemplo como granulado o gránulo, que puede tratarse a continuación con el / los aditivo(s) (B).

Es por lo tanto objeto de la invención una mezcla que contiene uno o varios aminocarboxilato(s) (A) y aditivo(s) (B), seleccionados de ácidos silícicos pirógenos y ácidos silícicos precipitados, encontrándose la relación en peso de aminocarboxilato(s) (A) con respecto a aditivo(s) (B) en total en el intervalo de 9:1 a 9999:1. Opcionalmente, las mezclas (C) de acuerdo con la invención pueden contener al menos un material auxiliar sólido.

A este respecto se prefiere una mezcla que se encuentra en forma de polvo, granulado o gránulo.

En el sentido de esta solicitud, las sustancias en forma de polvo tienen un diámetro de partícula de al menos 1  $\mu\text{m}$  a como máximo 0,1 mm, las sustancias en forma de granulado un diámetro de partícula de al menos 0,1 mm a como máximo 2 mm y sustancias en forma de gránulos tienen un diámetro de partícula de al menos 2 mm a como máximo 5 mm (en cada caso determinado mediante análisis granulométrico). Como aminocarboxilatos (A) pueden usarse los siguientes ácidos aminocarboxílicos: ácido etilendiamino-di-(o-hidroxifenil)acético (EDDHA); ácido etilendiamino-N-(o-hidroxifenil)acético-ácido N'-(p-hidroxifenil)acético (EDDHA), ácido 2-hidroxietilendiaminotriacético (HEEDTA), ácido etilendiamino-di-(o-hidroxio-metilfenil)acético (EDDHMA), ácido etilendiamino-di-(o-hidroxio-p-metilfenil)acético (EDDHMA), ácido etilendiamino-di-(p-hidroxio-metilfenil)acético (EDDHMA), ácido etilendiamino-di-(2-hidroxio-4-carboxifenil)acético (EDDCHA), ácido etilendiamino-di-(2-carboxio-5-hidroxifenil)acético (EDDCHA), ácido etilendiamino-di-(5-carboxio-2-hidroxifenil)acético (EDDCHA); o preferentemente ácido nitrilotriacético (NTA), ácido

5 etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido glutámico-ácido diacético (GLDA), ácido 1,3-propilendiaminotetraacético (PDTA), ácido etilendiamino-N,N'-bis-2-hidroxifenilacético (EDDHA), ácido hidroxietiliminodiacético (HEIDA), ácido iminodisuccínico (IDS), ácido etilendiaminodisuccínico (EDDS),  $\beta$ -ácido alanin-diacético ( $\beta$ -ADA).

10 Los aminocarboxilatos (A) pueden emplearse a este respecto como ácidos aminocarboxílicos libres o total o parcialmente neutralizados como sal de Na, como sal de K, como sal de Ba, como sal de Li, como sal de amonio, como sal de Mg, como sal de Ca o en forma de sales mezcladas aleatoriamente, tales como por ejemplo como sales de Na-Ca. El término sal de amonio abarca en este sentido sales de ácidos aminocarboxílicos con amoniaco o con aminas primarias, secundarias o terciarias  $R-NH_2$ ,  $R^1-NH-R^2$  y  $NR^1R^2R^3$  con R,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  independientemente entre sí alquilo  $C_1$  a  $C_{18}$ , bencilo, etilfenilo, ciclohexilo o fenilo.

El aminocarboxilato (A) puede encontrarse también en forma de su quelato de metal, por ejemplo con  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  en las mezclas de acuerdo con la invención.

15 Aditivos especialmente preferidos (B) son ácidos silícicos pirógenos y ácidos silícicos precipitados. Los ácidos silícicos pirógenos se obtienen mediante hidrólisis a la llama a alta temperatura de tetracloruro de silicio en la llama de gas oxhídrico. Los ácidos silícicos precipitados se obtienen por química en húmedo a partir de soluciones de silicato alcalino mediante adición de ácidos. A este respecto los ácidos silícicos pirógenos tales como los ácidos silícicos precipitados no son cristalinos, sino de estructura amorfa.

20 Ejemplos de ácidos silícicos pirógenos son las marcas Aerosil® (empresa Evonik), en particular Aerosil® 200. Ejemplos de ácidos silícicos precipitados son las marcas Sipernat® (empresa Evonik), en particular Sipernat® 320, Sipernat® 320 DS, Sipernat® 360, Sipernat® 500 LS, Sipernat® 2200, Sipernat® 22, Sipernat® 22 S, Sipernat® 22 LS, Sipernat® 50, Sipernat® 50 S, Sipernat® C 600, Sipernat® C 630, Sipernat® 820 A y Sipernat® 880.

25 En las mezclas de acuerdo con la invención pueden emplearse los ácidos silícicos hidrófilos mencionados anteriormente o también ácidos silícicos modificados de manera hidrófoba. Los ácidos silícicos hidrófobos son por ejemplo Sipernat® D 10, Sipernat® D 17 y Aerosil® R 812 y R 972. Ácidos silícicos precipitados modificados de manera hidrófoba y ácidos silícicos pirógenos modificados de manera hidrófoba son aditivos muy especialmente preferidos.

30 Ácidos silícicos modificados de manera hidrófoba pueden obtenerse mediante post-tratamiento de ácidos silícicos con agentes de post-tratamiento tales como silanos, por ejemplo trimetilclorosilano o dimetildiclorosilano, o con siloxanos. En ácidos silícicos modificados de manera hidrófoba el agente de post-tratamiento está unido con el ácido silícico a través de un enlace químico.

En una forma de realización de la presente invención el aditivo (B) se selecciona de ácidos silícicos con una superficie específica (BET) en el intervalo de 30 a 800  $m^2/g$ .

35 Los ácidos silícicos precipitados preferidos se caracterizan por una superficie específica de 25 a 800  $m^2/g$ , preferentemente de 30 - 500  $m^2/g$ , de manera especialmente preferente de 150 - 450  $m^2/g$  (método Areameter ISO 5794-1, anexo D). Los ácidos silícicos precipitados modificados de manera hidrófoba tienen una superficie específica de preferentemente 75-125  $m^2/g$ , método Areameter ISO 5794-1, anexo D.

40 En una forma de realización de la presente invención, la densidad de masa apisonada de los ácidos silícicos precipitados empleados se encuentra en el intervalo de 50 - 300 g/l, preferentemente en 75 - 200 g/l y de manera muy especialmente preferente en 90 - 150 g/l (determinación de acuerdo con DIN ISO 787/11).

En el caso de los ácidos silícicos precipitados, el aditivo (B) tiene preferentemente un diámetro medio en el intervalo de 1 a 200  $\mu m$ , preferentemente de 5 a 150  $\mu m$ , de manera especialmente preferente de 6 a 120  $\mu m$  y de manera muy especialmente preferente de 8 a 20  $\mu m$  ( $d_{50}$ ), en cada caso determinado mediante dispersión de luz según la norma ISO13320-1.

45 El aditivo (B) en forma de ácidos silícicos pirógenos tiene preferentemente una superficie específica en el intervalo de 100 a 400  $m^2/g$  y diámetro de partícula medio de 1 nm - 50 nm, con respecto a las partículas primarias. Las partículas primarias pueden encontrarse con entrecrecimiento entre sí y formar agregados o aglomerados. La densidad de masa apisonada se encuentra en aproximadamente de 50 a 150 g/l. En una forma de realización de la presente invención los ácidos silícicos pirógenos modificados de manera hidrófoba se seleccionan con una superficie específica en el intervalo de 100 a 400  $m^2/g$  y un diámetro de partícula medio de 1 nm a 50 nm.

50 Los ácidos silícicos descritos pueden contener, iones de metal tales como  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$  en cantidades muy pequeñas, es decir, en cada caso  $< 6$ , preferentemente  $< 5$  % en peso, preferentemente inferior al 3 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 2 % en peso y de manera especialmente preferente inferior al 1,5 % en peso con respecto al peso total del ácido silícico respectivo y determinado como óxido. En una forma de realización, puede estar contenido al menos respectivamente el 0,001 % en peso de los iones de metal mencionados anteriormente, con respecto al peso total del ácido silícico respectivo y determinado como óxido. En formas de

realización, en las que el aditivo (B) se selecciona de ácidos silícicos pirógenos, el contenido en iones de metal tales como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ , se encuentra en como máximo el 0,05 % en peso, con respecto al peso total del ácido silícico respectivo y determinado como óxido, y en el caso de los ácidos silícicos precipitados en como máximo el 1 % en peso (sustancia recocida, 2 horas, a 1000 °C). Estos no representan un constituyente necesario o adecuado del ácido silícico, sino impurezas dadas por la técnica de producción. De este modo, por ejemplo el contenido en Na, determinado como  $\text{Na}_2\text{O}$  (ISO 3262-18), se encuentra en < 1,5 % en peso. Silicatos cristalinos, silicatos estratificados y zeolitas no pertenecen a los aditivos (B) preferidos.

Los jabones de metal preferidos tienen un diámetro de partícula ( $d_{50}$ ) en el intervalo de 1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , con respecto a las partículas primarias. Debido a las fuerzas de cohesión pueden formar estos agregados o aglomerados.

El aditivo (B) tiene el objetivo de envolver al menos parcialmente o de cubrir al menos parcialmente el grano primario del aminocarboxilato (A) / de los aminocarboxilatos.

En una forma de realización el o los aminocarboxilatos (A) pueden encontrarse en forma de polvos, granulados o gránulos en mezcla con al menos un material auxiliar sólido (C), representando en el caso de los polvo, granulados o gránulos las presentes partículas entonces en sí una mezcla de aspecto homogéneo a simple vista o también al microscopio óptico de aminocarboxilato(s) (A) y material auxiliar (C) y el material auxiliar, en contraposición al aditivo, no envuelve por completo o preferentemente envuelve parcialmente el grano primario. En cambio, puede existir también un recubrimiento completo del grano de granulado o de las partículas de gránulo que se componen de aminocarboxilato(s) (A) con una capa del / de los material(es) auxiliar(es) (C). Por un recubrimiento completo (*coating*) quiere decirse en este caso una capa continua de material(es) auxiliar(es) (C) sobre el / los aminocarboxilatos (A) y no es un recubrimiento parcial, tal como se describe preferentemente para el aditivo (B). El material auxiliar (C) puede ser a este respecto de naturaleza inorgánica u orgánica y se caracteriza por un punto de fusión > 20 °C. Los materiales auxiliares inorgánicos (C) pueden seleccionarse por ejemplo del grupo de los coadyuvantes de agentes de lavado o sustancias estructurales de agentes de lavado. Estos comprenden en particular zeolitas con la fórmula  $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_x] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , en la que z e y significan números enteros de al menos 6, la relación de z con respecto a y se encuentra entre 1,0 y aproximadamente 0,5, y x significa un número entero de 15 a 264. Estas zeolitas pueden ser de estructura cristalina o amorfa, y pueden encontrarse en la naturaleza o también producirse mediante síntesis. Procedimientos para la producción de intercambiadores de iones a base de aluminosilicato se describen en el documento US-3.985.669 y el documento US-4.605.509. Se prefieren especialmente aluminosilicatos sintéticos, cristalinos, tales como zeolita A, zeolita P(B) y zeolita X. Así mismo como material auxiliar pueden emplearse silicatos de metal alcalino, en particular aquellos con una relación de  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  entre 1,6:1 y 3,2:1 así como silicatos estratificados, por ejemplo silicatos estratificados de sodio, tal como se describen en el documento US-4.664.839, por ejemplo SKS 6® (Clariant), bentonitas, por ejemplo Laundrosil® DGA (Südchemie), y caolín. Son adecuados además silicatos de sodio amorfos con una relación de  $\text{SiO}_2$  con respecto a  $\text{Na}_2\text{O} = 1:1$  a  $4:1$ , en particular de 1,6:1 a 3,2:1 y que comprenden por ejemplo ortosilicato de Na, metasilicato de Na, disilicato de disodio y trisilicato de disodio, además, silicatos estratificados de sodio cristalinos tales como canemita, makatita, magadita, kenyaita, natrosilita y en particular el delta-disilicato (SKS-6®, empresa Clariant). Son adecuados así mismo carbonatos, tales como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , hidrogenocarbonatos, tales como  $\text{NaHCO}_3$  y  $\text{KHCO}_3$ , fosfatos, en particular trifosfato de pentasodio (constituyente principal del tripolifosfato de sodio), difosfato de sodio (pirofosfato de sodio) y ortofosfato de sodio.

Los materiales auxiliares orgánicos (C) especialmente preferidos pueden seleccionarse a modo de ejemplo de ácidos grasos  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{22}$ , preferentemente ácido esteárico, polialquilenglicoles sólidos a temperatura ambiente, en particular polietilenglicoles, con pesos moleculares de 10.000 a 35.000 g/mol, ácidos policarboxílicos con pesos moleculares de 4000 g/mol a 20.000 g/mol en forma parcialmente neutralizada, por ejemplo Sokalan® PA 25 CL PN y Sokalan® PA 30 CL PN, y etoxilatos de alcohol de grasa de sebo con 20 a 80 moles de óxido de etileno por mol de alcohol de grasa de sebo. El uso de un material auxiliar (C) se prefiere cuando el aminocarboxilato (A) se encuentre en forma granulada o de gránulo. Sin embargo pueden producirse granulados y gránulos más bien también sin el uso de un material auxiliar (C).

La relación en peso de aminocarboxilato(s) (A) con respecto a aditivo(s) (B) se encuentra en total en el intervalo de 9:1 a 9999:1, preferentemente en el intervalo de 95:5 a 999:1, de manera especialmente preferente en el intervalo de 97:3 a 998:2 y de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 98:2 a 995:5.

En una forma de realización de la presente invención la mezcla de acuerdo con la invención puede contener hasta el 50 % en peso de material auxiliar (C), con respecto a la suma de aminocarboxilato(s) (A) y aditivo(s) (B), preferentemente del 5 al 30 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 20 % en peso. El/los material(es) auxiliar(es) (C) puede/pueden formar una fase continua en grano granulado o gránulo, en la que el aminocarboxilato (A) se encuentra incrustado de forma homogéneamente distribuida, o formar una envuelta (*coating*) sobre el granulado o gránulo que se compone de aminocarboxilato(s) (A).

Si la mezcla de aminocarboxilato(s) con material(es) auxiliar(es) (A+C) y aditivo(s) (B) se emplea en agentes de lavado para materiales textiles, entonces se prefieren como materiales auxiliares orgánicos (C) ácidos grasos y policarboxilatos.

Si la mezcla de aminocarboxilato(s) con material(es) auxiliar(es) (A+C) y aditivo(s) (B) se emplea en agentes de lavado para materiales textiles, entonces se prefieren como materiales auxiliares orgánicos (C) ácidos grasos y policarboxilatos.

- 5 Si la mezcla de aminocarboxilato(s) con material(es) auxiliar(es) (A+C) y aditivo(s) (B) se emplea en agentes de limpieza para la limpieza de la vajilla a máquina, entonces se prefieren como materiales auxiliares orgánicos (C) especialmente las sustancias débilmente o no espumantes, en particular polialquilenglicoles, tensioactivos no iónicos y ceras con un intervalo de fusión de, respectivamente, 40 °C a 60 °C, así como policarboxilatos.

El granulado (A+C), se compone de aminocarboxilato(s) (A) y material(es) auxiliar(es) (C), puede producirse por ejemplo tal como sigue:

- 10 (a) según el procedimiento de mezclado por pulverización, disponiéndose el/los aminocarboxilatos (A) en forma granulada o como gránulo en una mezcladora (por ejemplo mezcladora de reja, mezcladora de capa anular, mezcladora Schugi) y rociándose con (I) una masa fundida o (II) una solución del material auxiliar (C) por ejemplo en un disolvente orgánico. Con este procedimiento se obtiene un granulado (A+C) o un gránulo (A+C) en el que (A) se rodea con una envuelta (C). A continuación puede tener lugar la adición de aditivo (B). Para el rociado como (I) masa fundida se prefieren materiales auxiliares con un punto de fusión entre 30 °C y 100 °C. Entre estos figuran los materiales auxiliares orgánicos, en particular ácidos grasos, tales como ácido esteárico, polialquilenglicoles, siliconas y tensioactivos no iónicos. La aplicación como (II) solución se realiza preferentemente en el caso de materiales auxiliares inorgánicos (C), pero también en el caso de los ácidos policarboxílicos y sus sales. A este respecto debe cuidarse de una evaporación suficientemente rápida del agua, dado que los aminocarboxilatos representan en sí sustancias adecuadamente solubles en agua. Un rociado (II) del material auxiliar (C) en un disolvente orgánico se prefiere cuando este es hidrófobo, tiene un intervalo de fusión > 100 °C y puede trabajarse bajo gas inerte (atmósfera de nitrógeno). Ejemplos de ello son los tensioactivos catiónicos descritos que se comercializan en preparación isopropanólica.

- 25 (b) A través de una compactación con molienda y tamizado posterior. Para ello se mezcla de forma homogénea en la primera etapa en una mezcladora (por ejemplo mezcladora de reja) el/los aminocarboxilato(s) (A) y el/los materiales auxiliar(es) (C). En una segunda etapa se comprime la mezcla (A+C) por medio de un compactador de cilindros. Los cuerpos prensados se trituran/muelen a continuación y se selecciona el intervalo de tamaño de grano deseado. Para ello son adecuados cilindros de discos dentados y/o tamices de paso. El porcentaje de finos y el material grueso se tamizan y se recirculan al proceso. A este respecto se suministra el porcentaje grueso directamente a una nueva trituración y se añade el porcentaje de finos a la etapa de compactación. Con este procedimiento se obtiene un granulado (compactado) (A+C) en el que los aminocarboxilato(s) (A) y los materiales auxiliar(es) (C) forman una unión homogénea. Los granulados de este tipo se caracterizan por un peso a granel de más de 500 g/litro, preferentemente superior a 600 g/litro.

- 35 (c) Como granulación por pulverización en un aparato de lecho fluidizado. Para ello se rocía una solución preferentemente acuosa de aminocarboxilato(s) (A) y material(es) auxiliar(es) (C) sobre un lecho fluidizado generado de manera neumática a partir de granulado (A+C) dispuesto previamente, se evapora el agua y se descarga de manera continua el granulado. Con este procedimiento se obtiene un granulado (compactado) (A+C) en el que se los aminocarboxilato(s) (A) y materiales auxiliar(es) (C) forman una unión homogénea.

- 40 (d) En una torre de pulverización. Para ello se pulveriza una solución preferentemente acuosa de aminocarboxilato(s) (A) y material(es) auxiliar(es) (C) en una corriente de aire caliente y se evapora el disolvente, preferentemente el agua. En este sentido se obtiene un polo de aspecto homogéneo de aminocarboxilato(s) (A) y materiales auxiliar(es) (C).

- 45 (e) En un aparato de lecho fluidizado para el fin del recubrimiento. Para ello se rocía o bien una solución (preferentemente acuosa) o una masa fundida de materiales auxiliar(es) (C) sobre un lecho fluidizado generado de manera neumática de aminocarboxilato(s) (A) en forma granulada o forma de gránulo, envolviéndose (A) por (C) por completo. Durante la pulverización de soluciones acuosas puede garantizarse una evaporación suficientemente rápida del agua. Durante la pulverización de una masa fundida puede ser ventajoso un recocido. Por esto se entiende un tratamiento térmico del sólido en el lecho fluidizado por medio del gas usado (aire), igual o por debajo de la temperatura de fusión o de reblandecimiento del material auxiliar (C) respectivo.
- 50 Preferentemente se trabaja a una temperatura que se encuentra escasamente por debajo de la temperatura de fusión o de reblandecimiento del material auxiliar (C).

En una forma de realización preferida de la presente invención, la mezcla de acuerdo con la invención no contiene ni sulfato ni citrato. Por esto ha de entenderse que el contenido máximo de citrato y sulfato se encuentra en total por debajo de 500 ppm, con respecto a aminocarboxilato(s) (A), preferentemente en total por debajo de 50 ppm.

- 55 Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de mezclas de acuerdo con la invención. La producción de mezclas de acuerdo con la invención tiene lugar preferentemente mediante mezclado de aminocarboxilato(s) que se encuentran como polvo, granulado o gránulo (A) o una mezcla en forma de polvo, de granulado o de gránulos que se compone de aminocarboxilato(s) (A) y material auxiliar (C) con aditivos (B).

A este respecto, el tamaño de partícula habitual del grano primario que contiene aminocarboxilato (A) se encuentra en el intervalo de 10 a 2500  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 20 a 1500  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 50 a 1000  $\mu\text{m}$  y de manera muy especialmente preferente de 100 a 700  $\mu\text{m}$ .

5 Por "finamente dividido" con respecto al aditivo (B) se entienden diámetro de partícula medio de 1 nm a 500  $\mu\text{m}$  (como valor (d50), determinado mediante dispersión de luz según la norma ISO13320-1), preferentemente de 1 nm a 200  $\mu\text{m}$ . Con respecto a ácidos silícicos precipitados, el diámetro de tamaño de partícula medio se encuentra preferentemente en de 1  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$  y en el caso de los ácidos silícicos pirógenos preferentemente en de 1 nm - 50 nm.

10 El proceso de mezclado puede tener lugar a este respecto en las unidades de mezclado habituales, tal como por ejemplo mezcladoras de tambor, mezcladoras en V, mezcladoras oscilantes o Turbula, mezcladoras de conos (por ejemplo mezcladoras Nauta), mezcladoras de reja (mezcladoras Lödige, mezcladoras Eirich). En una forma de realización preferida, el proceso de mezclado tiene lugar en mezcladoras que ejercen pequeñas fuerzas de cizalladura sobre el producto a mezclar, tal como por ejemplo mezcladoras oscilantes, mezcladoras de cono y mezcladoras de reja.

15 Preferentemente se dispone previamente el aminocarboxilato (A) o el compuesto de aminocarboxilato (A+C), entonces se añade el aditivo (B) y a continuación se mezcla. Para garantizar una mezcla cuidadosa, se trabaja con los tiempos de mezclado más cortos posibles. De este modo, por ejemplo para la producción de 100 g de la mezcla de acuerdo con la invención en una mezcladora Turbula es completamente suficiente un tiempo de mezclado de 3 minutos.

20 Cuando los aminocarboxilatos (A) o los compuestos de aminocarboxilato (A+C) se producen en forma de polvo a través de un secado por pulverización, entonces se dosifica el aditivo (B) ventajosamente por separado de la solución acuosa del aminocarboxilato (A) o su compuesto (A+C) directamente en la torre de pulverización. Posibles sitios para la dosificación son el extremo superior del secador por pulverización, una conexión de dosificación a través de un cristal de observación o la dosificación a través de la corriente de aire caliente. Esto mismo es válido en principio para una granulación por pulverización.

25

Si no es posible una dosificación del aditivo en la torre de pulverización, entonces puede dosificarse en una unidad de mezclado separada, tal como se describió anteriormente.

30 Si el aditivo (B) que va a añadirse al grano primario (A) que contiene aminocarboxilato no está suficientemente finamente dividido, entonces estará disponible por ejemplo solo como artículo fundido mediante calentamiento y rigidificado tras el envasado en barriles, de modo que puede molerse el grano primario que contiene aminocarboxilato (A) junto con el aditivo (B), garantizándose así mismo un entremezclado de los componentes. Este será en particular entonces un modo de proceder preferido, cuando el aminocarboxilato se comprime sin o con aditivo de un material auxiliar (C) por medio de una compactación en primer lugar para dar placas o bloques, que a continuación deben llevarse de todos modos a una forma finamente dividida de todos modos a través de una molienda. Para esta etapa de procedimiento son adecuados en principio todos los aparatos de molienda, tales como

35 por ejemplo molinos de percusión y molinos de corte.

40 La concentración de uso de la mezcla de acuerdo con la invención que contiene aminocarboxilato (A) o compuesto que contiene aminocarboxilato (A+C) y aditivo (B) en agentes de lavado y de limpieza asciende, con respecto al aminocarboxilato (A) a del 0,1 al 90 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 50 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 3 y el 40 % en peso, de manera muy especialmente preferente entre el 6 y el 30 % en peso así como en especial preferentemente entre el 10 y el 25 % en peso.

45 Las formulaciones de agente de lavado y de limpieza, en las que pueden emplearse las mezclas de acuerdo con la invención, son preferentemente agentes de lavado sólidos, que se encuentran como polvo, granulados, gránulos, pastillas o como jabón en pastillas ("bar soaps"). Además pueden incorporarse también en agentes de lavado líquidos, geles de lavado y pastas de lavado. Este será preferentemente el caso cuando debido a rutas de transporte más largas hasta el usuario, el aminocarboxilato en cuestión deba adquirirse lo más altamente concentrado posible y por lo tanto no como solución acuosa y deba protegerse mejor en la ruta de transporte (por ejemplo con el barco) el producto frente a un apelmazamiento por absorción de humedad.

50 Los agentes de lavado y de limpieza, que contienen la mezcla de acuerdo con la invención, pueden contener además otros constituyentes habituales. Estos se describen a continuación:

#### Tensioactivos aniónicos

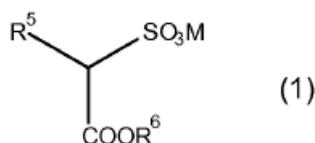
55 Como tensioactivos aniónicos se tienen en cuenta preferentemente alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos, sulfonatos de olefina, alquilestersulfonatos, alquilsulfatos, alquiletersulfatos, alquilcarboxilatos (jabones) y alquifosfatos. Contraiones M adecuados son cationes de metal alcalino, preferentemente sodio o potasio, o un medio equivalente de cationes de metal alcalinotérreo, por ejemplo un medio equivalente de calcio o un medio equivalente de magnesio, o amino  $\text{NH}_4^+$  y cationes amonio sustituidos, tales como, por ejemplo cationes mono, di o trietanolamonio, y mezclas de los cationes mencionados anteriormente.

Los alquenil- o alquilbencenosulfonatos pueden contener un grupo alquenilo o alquilo ramificado o lineal, dado el caso sustituido con un grupo hidroxilo. Preferentemente están contenidas cadenas de alquilo lineales con 9 a 25 átomos de carbono y de manera especialmente preferente con 10 a aproximadamente 13 átomos de carbono.

5 Los alcanosulfonatos se encuentran disponibles a escala industrial en forma de alcanosulfonatos secundarios, en los que el grupo sulfuro está unido a un átomo de carbono secundario del resto alquilo. El grupo alquilo puede ser en principio saturado, insaturado, ramificado o lineal y puede estar sustituido opcionalmente con un grupo hidroxilo. Los alcanosulfonatos secundarios preferidos contienen restos alquilo C<sub>9</sub> a C<sub>25</sub> lineales, preferentemente restos alquilo C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub> y de manera especialmente preferente restos alquilo C<sub>13</sub> a C<sub>17</sub>.

10 Los sulfonatos de olefina se obtienen mediante sulfonación de  $\alpha$ -olefinas C<sup>8</sup> a C<sup>24</sup>, preferentemente C<sup>14</sup> a C<sup>16</sup> con trióxido de azufre y posterior neutralización. Debido al procedimiento de producción, estos sulfonatos de olefina pueden contener menores cantidades de hidroxil-alcanosulfonatos y alcanodisulfonatos.

15 Los alquilestersulfonatos se derivan por ejemplo de ésteres lineales de ácidos carboxílicos C<sub>8</sub> a C<sub>20</sub>, es decir, ácidos grasos, que se sulfonan con trióxido de azufre. Los ácidos grasos se obtienen a partir de grasas naturales, tales como por ejemplo sebo, aceite de coco y aceite de palma o pueden ser de naturaleza sintética. Para aplicaciones de agente de lavado y de limpieza se prefieren compuestos de fórmula (1).



A este respecto, R<sup>5</sup> es un resto alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> y R<sup>6</sup> es un resto alquilo C<sup>1</sup> a C<sup>6</sup>, preferentemente un resto metilo, etilo o un grupo isopropilo. Se prefieren especialmente metilestersulfonatos con R<sup>1</sup> alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>. M es tal como se definió anteriormente.

20 Los alquilsulfatos adecuados son tensioactivos de fórmula R<sup>7</sup>OSO<sub>3</sub>M, en la que R<sup>7</sup> se selecciona de alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> y preferentemente de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>. M es tal como se definió anteriormente.

25 Los alquiletersulfatos adecuados tienen la estructura general R<sup>8</sup>O(A)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>M, en la que R<sup>8</sup> se selecciona de alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> y preferentemente resto alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>. A es una unidad alquiloxi, preferentemente etoxi, y m un valor en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 y aproximadamente 3 y M es tal como se definió anteriormente.

Los alquilcarboxilatos se conocen en general con el nombre "jabones". Los jabones pueden producirse a base de ácidos grasos C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> saturados o insaturados, preferentemente nativos, lineales.

30 Otros tensioactivos aniónicos son sales de ácidos acilaminocarboxílicos, acilsarcosinatos, productos de condensación de ácido graso-proteína, que se obtienen mediante reacción de cloruros de ácido graso con oligopéptidos; sales de ácidos alquilsulfamidocarboxílicos; sales de ácidos alquil- y alquilariletercarboxílicos; ácidos policarboxílicos sulfonados, alquil- y alquenilglicerinsulfatos tales como oleilglicerinsulfatos, alquilfenoletersulfatos, alquilfosfatos, alquileterfosfatos, isetionatos, tales como acilisetionatos, N-aciltauridas, alquilsuccinatos, sulfosuccinatos, monoésteres de los sulfosuccinatos (especialmente mono-ésteres alquílicos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> saturados e insaturados) y diésteres de los sulfosuccinatos (especialmente ésteres alquílicos C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> saturados e insaturados),  
35 sulfatos de alquilmolisacáridos tales como sulfatos de alquilmolisacáridos y alquilmolisacáridos tales como los de fórmula R<sup>9</sup>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub>COOM, en la que R<sup>9</sup> se selecciona de alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub>, k un número de 0 a 10 y M<sup>+</sup> es tal como se definió anteriormente.

Tensioactivos no iónicos

Según el tipo de base hidrófoba y de base hidrófila se diferencian:

40 Productos de adición de alcoholes y óxido de etileno. Los alcoholes tienen un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, preferentemente un grupo alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, que puede ser lineal o ramificado, primario o secundario. Estos se condensan con aproximadamente 1 mol a aproximadamente 25 moles, preferentemente con aproximadamente 3 moles a aproximadamente 18 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

45 Productos de adición de alcoholes y óxido de etileno y un óxido de alquilenos adicional. Estos pueden estar contruidos según el esquema R<sup>10</sup>-O-EO-AO o R<sup>10</sup>-O-AO-EO, pudiendo ser R<sup>10</sup> un grupo alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub> primario o secundario, ramificado o lineal, preferentemente un grupo alquilo C<sub>10</sub> a C<sub>18</sub>, EO representa óxido de etileno y en el caso de AO se trata de un óxido de alquilenos, preferentemente óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de pentileno.

50 Los productos de adición de polipropilenglicol y óxido de etileno. El elemento constructivo polipropilenglicol presenta preferentemente un peso molecular M<sub>w</sub> entre aproximadamente 1500 y aproximadamente 1800 g/mol. La adición de

hasta aproximadamente 40 moles de óxido de etileno a esta parte hidrófoba lleva a compuestos anfífilos.

Los productos de adición de óxido de etileno y un producto de reacción de óxido de propileno y etilendiamina. La parte hidrófoba de estos compuestos se compone del producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno y presenta en general un peso molecular  $M_w$  de aproximadamente 2500 a 3000 g/mol. En esta parte hidrófoba se añade óxido de etileno hasta un contenido de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 80 % en peso de polioxi-etileno y un peso molecular total  $M_w$  de aproximadamente 5000 a 11000.

#### Amidas de ácido graso

Las amidas de ácido graso adecuadas tienen la fórmula general  $R^{11}-CO-N(R^{12})_2$ , en la que  $R^{11}$  es un resto alquilo con 7 a 21, preferentemente 9 a 17 átomos de carbono. Los dos restos alquilo  $R^{12}$  pueden ser iguales o distintos e independientemente entre sí hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , hidroxialquilo  $C_1-C_4$  o  $(C_2H_4O)_xH$ , seleccionándose  $x$  en el intervalo de 1 a 3. Se prefieren amidas  $C_8-C_{20}$  como monoetanolamidas, dietanolamidas y diisopropanolamidas.

#### Tensioactivos no iónicos semipolares

Entre los tensioactivos no iónicos figuran en el contexto de la presente invención también aminóxidos solubles en agua, fosfinóxidos solubles en agua y sulfóxidos solubles en agua, con al menos un resto alquilo  $C_8-C_{18}$ , preferentemente un resto alquilo  $C_{10}$  a  $C_{14}$ , que confiere al tensioactivo no iónico en cuestión el carácter anfífilo. Preferentemente se emplean en agentes de lavado y de limpieza alquildimetilaminóxidos  $C_{10}-C_{18}$  y alcoxi-etil-dihidroxietil-aminóxidos  $C_8-C_{12}$ .

Otros tensioactivos no iónicos adecuados con alquil- y alquenioligoglicósidos así como poliglicoléster de ácido graso o poliglicoléster de amina graso con, en cada caso, de 8 a 20, preferentemente de 12 a 18 átomos de C en el resto alquilo graso, y N-alquilglucamidas de ácido graso.

#### Tensioactivos zwitteriónicos

Ejemplos típicos de tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos son alquilbetainas, alquilamidabetaínas, aminopropionatos, aminoglicinatos y compuestos de imidazolinio anfóteros. Se prefieren especialmente N-alquil-N,N-dimetil-N-carboximetilbetainas, así como N-(alquil-amidopropil)-N,N-dimetil-N-carboximetilbetainas, así como alquildipolietoxibetaínas, en cada caso con un resto alquilo lineal o ramificado de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono y de manera especialmente preferente con aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono.

#### Tensioactivos catiónicos

Ejemplos de tensioactivos catiónicos son sales de amonio cuaternario sustituidas o no sustituidas de cadena lineal o ramificadas del tipo  $R^{13}N(CH_3)_3^+ X^-$ ,  $R^{13}R^{14}N(CH_3)_2^+ X^-$ ,  $R^{13}R^{14}R^{15}N(CH_3)^+ X^-$  o  $R^{13}R^{14}R^{15}R^{16}N^+ X^-$ . Los restos  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  y  $R^{16}$  pueden ser preferentemente independientemente entre sí alquilo no sustituido con una longitud de cadena en el intervalo de 8 a 24 átomos de C, en particular entre 10 y 18 átomos de C, hidroxialquilo con aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de C, fenilo, alqueno  $C_2$  a  $C_{18}$ , aralquilo  $C_7$  a  $C_{24}$ ,  $(C_2H_4O)_xH$  en la que  $x$  significa de aproximadamente 1 a aproximadamente 3, restos alquilo que contienen uno o varios grupos éster o sales de amonio cuaternario cíclicas.  $X^-$  es un anión adecuado, por ejemplo metilsulfato, cloruro o un medio equivalente de sulfato.

#### Sustancias estructurales inorgánicas y/u orgánicas (adyuvantes (*builder*))

Estas sustancias estructurales pueden estar contenidas con porcentajes en peso de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 80 % en agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención. Las sustancias estructurales inorgánicas comprenden por ejemplo sales alcalinas, de amonio y de alcanolamino de polifosfatos tales como, por ejemplo, tripolifosfatos, pirofosfatos, metafosfatos poliméricos vídriosos, ortofosfatos, fosfonatos, silicatos, carbonatos, inclusive bicarbonatos y sesquicarbonatos, sulfatos y aluminosilicatos.

Las sustancias estructurales de aluminosilicato se prefieren para la presente invención. Se prefieren especialmente zeolitas con la fórmula  $Na_z[(AlO_2)_z(SiO_2)_y] \cdot xH_2O$ , en la que  $z$  e  $y$  significan números enteros de al menos 6, la relación de  $z$  con respecto a  $y$  se encuentra entre 1,0 y 0,5, y  $x$  significa un número entero de 15 a 264. Las sustancias estructurales de aluminosilicato pueden ser de estructura cristalina o amorfa y pueden encontrarse de manera natural o producirse sintéticamente. Procedimientos para la producción de sustancias estructurales de aluminosilicato se describen en los documentos US-3.985.669 y US-4.605.509. Se prefieren especialmente sustancias estructurales de aluminosilicato cristalinas sintéticas, tales como zeolita A, zeolita P(B) y zeolita X.

Otros ejemplos de sustancias estructurales de aluminosilicato son silicatos de metal alcalino, en particular aquellos con una relación de  $SiO_2:Na_2O$  entre 1,6:1 y 3,2:1 así como silicatos estratificados cristalinos, por ejemplo silicatos estratificados de sodio cristalinos, tal como se describe en el documento US-4.664.839, por ejemplo SKS 6® (Clariant).

Sustancias estructurales orgánicas importantes son policarboxilatos a base de ácido acrílico y ácido maleico, así mismo sustancias estructurales a base de citrato, tales como citrato de Na y otras sales solubles del ácido cítrico.

Las sustancias estructurales orgánicas adecuadas (co-adyuvantes) comprenden compuestos policarboxílicos, tales como, por ejemplo eterpolicarboxilatos y oxidisuccinatos, tal como se describe en los documentos US-3.128.287 y US-3.635.830, así como las sustancias estructurales de "TMS/TDS" que se describen en el documento US-4.663.071, además eterhidroxipolicarboxilatos, copolímeros de anhídrido de ácido maleico con etileno o vinilmetil éter, ácido 1,3,5-trihidroxibenceno-2,4,6-trisulfónico y ácido carboximetiloxisuccínico, así como ácidos policarboxílicos, tales como ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, poli(ácido maleico), ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetil-oxisuccínico así como sus sales solubles.

#### Agentes blanqueantes

Los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención que contienen al menos una mezcla de acuerdo con la invención, pueden contener así mismo uno o varios agentes blanqueantes, así como activadores del blanqueo, catalizadores del blanqueo y estabilizadores adecuados. Como agente blanqueante se emplean persales tales como perboratos (monohidrato de perborato, tetrahidrato de perborato) y percarbonato. Las persales se combinan por regla general con los denominados activadores del blanqueo, preferentemente tetraacetilendiamina. Los activadores del blanqueo se designan en el estado de la técnica con frecuencia como percursores de peroxiácido orgánicos, dado que mediante la reacción con persal liberan un perácido tal como por ejemplo ácido peracético. En función de la estabilidad del perácido en cuestión, su estado de agregación y la forma del agente de lavado, este puede emplearse directamente en el agente de lavado. Ejemplos de peroxiácidos, que se prefieren para el uso en esta invención comprenden el ácido peroxidodecanoico (DPDA), la nonilamida del ácido peroxisuccínico (NAPSA), las nonilamida del ácido peroxiadípico (NAPAA) y ácido decildiperoxisuccínico (DDPSA), ácido nonanoil-amidocaproiloxi-bencenosulfonónico y ácidos acanoiloxibencenosulfónicos tales como el ácido nonanoiloxibencenosulfonónico (NOBS) y el ácido lauroiloxibencenosulfonónico (LOBS). Se prefieren especialmente en los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención, sistemas de blanqueo a base de perborato y/o percarbonato con el activador del blanqueo tetraacetilendiamina (TAED).

Además, los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención contienen uno o varios catalizadores del blanqueo, por ejemplo oxalato de manganeso dihidratado, o complejos de manganeso-selenio.

Los agentes de lavado y de limpieza de acuerdo con la invención, que contienen la mezcla de acuerdo con la invención, pueden contener así mismo agentes auxiliares habituales, que refuerzan el efecto de limpieza, sirven para el cuidado del material textil que va a lavarse o influyen en las propiedades de uso del agente de lavado de acuerdo con la invención. Los agentes auxiliares adecuados comprenden por ejemplo enzimas, en particular proteasas, lipasas, celulasas y amilasas, mananasas, glicosidas, además estabilizadores enzimáticos, reforzadores de la espuma, inhibidores de la espuma, agentes antigoteo y/o anticorrosión, agentes de suspensión, colorantes, agentes de relleno, polímeros de liberación de la suciedad, blanqueantes ópticos, agentes desinfectantes, álcalis, compuestos hidrótopos, antioxidantes, perfumes, disolventes, promotores de disolución, inhibidores del agrisamiento, inhibidores de la transferencia de color, agentes dispersantes, agentes auxiliares de procesamiento, suavizantes y antiestáticos.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de mezclas de acuerdo con la invención como o para la producción de micronutrientes (fertilizante con oligonutrientes). Un objeto adicional de la presente invención son micronutrientes, que contienen una o varias mezclas de acuerdo con la invención.

Por micronutrientes se entienden en el contexto de la presente invención mezclas sólidas, que contienen uno o varios complejos de boro, hierro, manganeso, cobalto, cobre, zinc o molibdeno. Los micronutrientes de este tipo son adecuados para cultivos de agricultura (por ejemplo en el cultivo de viñedos, frutas y lúpulo) y pueden añadirse en porcentajes de hasta el 5 % en peso a un fertilizante, por ejemplo a un fertilizante de nitrofosca.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de mezclas de acuerdo con la invención para el desendurecimiento de líquidos, por ejemplo de agua.

#### 45 Ejemplos

##### Ejemplo 1

Se prepararon mezclas de Trilon® A 92 R con un aditivo del 2 % en peso del ácido silícico modificado de manera hidrófoba Sipernat® D 17. Para ello se mezclaron cuidadosamente las cantidades necesarias de los dos componentes en un recipiente en una mezcladora oscilante durante 3 min. Para examinar la absorción de agua y la estabilidad en almacenamiento resultante de ello se almacenaron las mezclas en el armario climático a 38 °C / 78 % de humedad relativa del aire y se valoró visualmente con regularidad la fluidez. Para la comparación se almacenó Trilon® A 92 R sin aditivo del ácido silícico.

Tabla 1: Prueba de almacenamiento de Trilon® A 92 R sin y con aditivo de Sipernat® D 17. Valoración visual a 38 °C / 78 % de humedad relativa del aire.

Trilon® A 92 R	Valoración visual tras almacenamiento a 38 °C / 78 % de humedad relativa del aire							
	0 horas	8 horas	1 día	2 días	3 días	4 días	5 días	1 semana
a) sin aditivo	fluido	pegajoso	pegajoso, endurecido	masa turbia, pastosa	masa pastosa, casi transparente	prueba de almacenamiento finalizada	----	----
b) con 2,0 % en peso de Sipernat® D 17	fluido	fluido	fluido	fluido	granulado hinchado, fluido	granulado hinchado, fluido	granulado hinchado, fluido	granulado hinchado, fluido

**Ejemplo 2**

5 Se prepararon mezclas de Trilon® M SG con un aditivo del 5 % en peso del ácido silícico modificado de manera hidrófoba Sipernat® D 10. Para ello se mezclaron cuidadosamente las cantidades necesarias de los dos componentes en un recipiente en una mezcladora oscilante durante 3 min. Para examinar la absorción de agua y la estabilidad en almacenamiento resultante de ello se almacenaron las mezclas en el armario climático a 35 °C / 65 % de humedad relativa del aire y se valoró visualmente con regularidad la fluidez. Para la comparación se almacenó Trilon® M SG sin aditivo del ácido silícico.

Tabla 2: Prueba de almacenamiento de Trilon® M SG sin y con aditivo de Sipernat® D 10. Valoración visual a 35 °C / 65 % de humedad relativa del aire.

Trilon® M SG	Valoración visual tras almacenamiento (a 35 °C / 65 % de humedad relativa del aire)				
	0 horas	1 día	2 días	3 días	6 días
a) sin aditivo	fluido	totalmente pegajoso, superficie con costra	masa turbia, pastosa	masa turbia, pastosa	----
b) con 5 % en peso de Sipernat® D 10	fluido	fluido	fluido	granulado hinchado, ligeramente pegajoso, gran parte fluida	granulado hinchado, pegajoso, en parte aún fluido

10

Lista de los nombres comerciales usados:

Trilon® A 92 R (BASF) Nitrilotriacetato, sal de tri-Na, polvo, aproximadamente al 92 %

Trilon® M SG (BASF) metilglicin-diacetato, sal de tri-Na, granulado, min. al 76 %

Sipernat® D 10 (Evonik) ácido silícico precipitado modificado de manera hidrófoba

15

Sipernat® D 17 (Evonik) ácido silícico precipitado modificado de manera hidrófoba

**REIVINDICACIONES**

1. Mezcla que se encuentra en forma de polvo, en forma de granulado o en forma de gránulos, que contiene
  - (A) uno o varios aminocarboxilato(s)
  - (B) un aditivo, seleccionado de ácidos silícicos pirógenos y ácidos silícicos precipitados,
- 5 encontrándose la relación en peso de aminocarboxilato(s) (A) con respecto a aditivo(s) (B) en total en el intervalo de 9:1 a 9999:1.
  2. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** no contiene ni sulfato ni citrato.
  3. Mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el aditivo (B) presenta un diámetro de partícula medio en el intervalo de 1 nm a 500  $\mu\text{m}$ .
- 10 4. Mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en la que el aminocarboxilato (A) se selecciona del grupo que consiste en NTA, EDTA, DTPA, HEDTA, MGDA, GLDA, PDTA, EDDHA, HEIDA, IDS, EDDS y  $\beta$ -ADA.
  5. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el aditivo (B) se selecciona de ácidos silícicos con una superficie específica en el intervalo de 25 a 800  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 15 6. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el aditivo (B) se selecciona de ácidos silícicos con una densidad de masa apisonada de 50 a 300 g/l.
  7. Mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene hasta el 50 % en peso de adyuvante sólido (C), con respecto a la suma de aminocarboxilato(s) (A) y aditivo(s) (B), en la que el adyuvante (C) se selecciona de zeolitas, carbonatos sólidos, hidrogenocarbonatos, fosfatos y adyuvantes orgánicos.
- 20 8. Uso de una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para la fabricación de agentes de lavado, de limpieza y de cuidado.
  9. Uso de una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene uno o varios complejos de boro, hierro, manganeso, cobalto, cobre, zinc o molibdeno como micronutriente, como aditivo en un porcentaje de hasta el 5 % en peso con respecto a un fertilizante.
  10. Uso de una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para el desendurecimiento de líquidos.
- 25 11. Agentes de lavado, de limpieza y de cuidado y micronutrientes, que contienen una mezcla de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.