

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 402**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/37** (2006.01)

**C11D 3/33** (2006.01)

**C11D 3/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.12.2009 PCT/IB2009/055999**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2011 WO11080540**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2009 E 09852770 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 2519623**

54 Título: **Sustitutos de los fosfatos para composiciones de limpieza y/o detergentes compatibles con membranas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.01.2017**

73 Titular/es:  
**ECOLAB INC. (100.0%)  
370 N Wabasha Street  
St. Paul, MN 55102, US**

72 Inventor/es:  
**BILIC, AMILA y  
KNOP, RALF-ERBO**

74 Agente/Representante:  
**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 598 402 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

Sustitutos de los fosfatos para composiciones de limpieza y/o detergentes compatibles con membranas

La presente invención se refiere a una composición de limpieza o detergente tal como se define en la reivindicación 1 que comprende entre el 5 y el 30 % en peso de un sustituto de fosfatos, comprendiendo dicho sustituto de fosfatos un copolímero soluble en agua y un agente quelante multidentado, estando la composición libre de cualesquiera fosfatos, silicatos y compuestos a base de celulosa.

Muchas composiciones de limpieza o detergentes presentes en el mercado están basadas en fosfatos. En particular, los detergentes comprenden tradicionalmente una alta cantidad de fosfato como un coadyuvante de detergencia, puesto que los fosfatos combinan muchas propiedades útiles requeridas en los procedimientos de limpieza y lavado. Los fosfatos se unen a los iones de calcio y de magnesio y son capaces de dispersar las sales insolubles de estos iones, p. ej. el carbonato de calcio que causan la dureza del agua y que conducen a la formación de manchas sobre las superficies duras y al agrisado de los artículos textiles. Además, los fosfatos pueden actuar como fuente de alcalinidad para la composición de limpieza o detergente, siendo al mismo tiempo capaces de tamponar el licor de lavado por encima de pH 9 en combinación con otros aditivos.

Por otra parte, el perfil medioambiental de fosfato no es favorable, estando los fosfatos asociados con la eutrofización. Por esta razón hoy en día en muchos países la legislación prohíbe casi por completo la comercialización de composiciones detergentes de colada a base de fosfatos. En consecuencia, existe una necesidad de sustitutos de los fosfatos respetuosos con el medio ambiente para diversas aplicaciones. Sin embargo, estos sustitutos de los fosfatos deben satisfacer las diferentes funciones del fosfato en las composiciones de limpieza y/o detergentes mencionadas anteriormente, a saber (1) formación de complejos con los iones de magnesio y de calcio, (2) capacidad de dispersión de las sales insolubles de estos iones, por ejemplo carbonato de calcio, (3) aportar alcalinidad y (4) la capacidad de tamponamiento.

En el pasado se han probado diversos compuestos y mezclas de compuestos para este fin. Como los fosfatos, las zeolitas (que son aluminosilicatos) tienen una elevada constante de unión a los iones de magnesio y calcio y son capaces de quelar cationes de magnesio y de calcio libres. Sin embargo, las zeolitas son insolubles en agua y su incorporación en composiciones de limpieza y detergentes puede dar lugar al depósito de residuos no deseables sobre las superficies/tejidos a limpiarse. Además, las composiciones de limpieza y detergentes que comprenden altos niveles de coadyuvantes de detergencia de zeolita forman licores de lavado turbios no deseables al entrar en contacto con el agua. Por esta razón las zeolitas se utilizan comúnmente en combinación con otros aditivos con el fin de mejorar su rendimiento y actividad.

Aunque estos coadyuvantes de detergencia sustitutos de los fosfatos basados en zeolitas o mezclas de zeolitas con compuestos adicionales son adecuados para diversas aplicaciones domésticas, no lo son para procedimientos institucionales e industriales, puesto que en estos procedimientos, las aguas residuales generadas en el procedimiento de limpieza/lavado automático generalmente se limpian y se purifican usando una etapa de filtración por membranas. El agua purificada obtenida a partir de esta etapa de filtración por membranas puede ser posteriormente reutilizada en más ciclos de lavado, reduciendo así la necesidad de agua fresca requerida para añadirse en el ciclo de lavado, ahorrando recursos y reduciendo costes.

Por otro lado, tales procedimientos de limpieza por membranas solo se pueden aplicar a aguas residuales que no contengan componentes que bloqueen la membrana de la unidad de filtración. Esto es especialmente cierto para las membranas de ósmosis inversa ultrafinas altamente eficientes, pero bastante sensibles. Los compuestos insolubles en agua, tales como las zeolitas, bloquean las membranas utilizadas en los procedimientos de filtración por membranas, lo que a su vez reduce la producción de permeado, hecho que dificulta o incluso impide el reciclaje de las aguas residuales y acorta la vida útil de la membrana.

En los documentos WO 2005/118760 y WO 2008/110205 A1 se describe una composición de jabón pastosa inocua para las membranas que comprende una combinación de un copolímero acrílico/maleico y la sal trisódica del ácido nitrilotriacético (NTA) como sistema coadyuvante de detergencia. No obstante, ahora se sospecha que NTA provoca cáncer y por consiguiente, sería altamente deseable disponer de un sustituto de los fosfatos exento de NTA.

En el documento WO 2007/101470 A1 se describe una composición detergente líquida compatible con membranas que comprende una mezcla de un copolímero acrílico-maleico y la sal sódica del ácido metilgluciniadiacético (MGDA) en una proporción de 1:1. Mientras que las composiciones de limpieza y detergentes específicas descritas en la presente solicitud muestran un buen rendimiento de lavado incluso en agua dura, se afirma explícitamente en el documento WO 2007/101470 A1 que en dichas composiciones no deben estar presentes jabones de ácidos grasos ya que tienden a formar jabones calcáreos en presencia de agua dura, que bloquean las membranas de la unidad de filtración por membrana.

Por lo tanto fue un objeto de la presente invención dar a conocer un sustituto de los fosfatos como un coadyuvante de detergencia para las composiciones limpieza y/o detergentes, en particular para composiciones de limpieza y/o detergentes inocuas para las membranas, compatibles con las membranas de hiperfiltración utilizadas en la filtración de ósmosis inversa.

Ahora se ha descubierto sorprendentemente que este objeto puede cumplirse mediante una composición de limpieza o detergente que comprenda uno o más componentes tensioactivos según se define en la reivindicación 1, una o más fuentes de alcalinidad, agua y entre el 5 y el 30 % en peso, en base al total de la composición, de un sustituto de los fosfatos, que comprende:

- 5 a) un copolímero soluble en agua que comprende al menos dos unidades de monómero alifático insaturado diferentes y con una capacidad de dispersión de carbonato de calcio de al menos 150 mg  $\text{CaCO}_3/\text{g}$  copolímero y
- b) un agente quelante multidentado que comprende entre 3 y 6 grupos complejantes por molécula y que forma complejos solubles en agua con los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,

10 en la que la proporción entre el copolímero y el agente quelante se encuentra comprendida en el intervalo de entre más de 1:1 y 3:1, preferentemente más de 1,2:1 a 3:1 (% en peso/% en peso en base al total de la composición) y la composición está libre de cualesquiera fosfatos, silicatos y compuestos a base de celulosa.

15 El sustituto exhibe una compatibilidad con las membranas mejorada en comparación con los sustitutos de los fosfatos conocidos en la técnica, en particular con respecto a la capacidad de la membrana y los resultados de la limpieza de la membrana, incluso en presencia de ácidos grasos o de los jabones derivados de los mismos. Asimismo las composiciones detergentes que comprenden este sustituto mostraron buenas propiedades de limpieza.

20 La cantidad de entre el 5 y el 30 % en peso se refiere a la cantidad de la mezcla completa de sustituto de los fosfatos, es decir, a la cantidad de la mezcla del copolímero soluble en agua y del agente quelante. Por ejemplo, si la composición de limpieza/detergente comprende el 15 % en peso de un sustituto de los fosfatos que comprende el copolímero y el agente quelante en una proporción de 2:1, entonces la composición de limpieza/detergente comprende el 10 % en peso del copolímero y el 5 % en peso del agente quelante, en base al total de la composición.

El sustituto de los fosfatos comprende un copolímero soluble en agua. De acuerdo con la presente invención, se considera que un copolímero tal es soluble en agua si al menos 100 g, más preferentemente al menos 200 g del polímero se pueden disolver completamente en un litro (1 l) de agua a una temperatura de 23 °C.

25 En términos de la presente invención, un agente quelante multidentado es un compuesto capaz de donar dos o más pares de electrones de al menos dos átomos diferentes de diferentes grupos funcionales (grupos complejantes) en una reacción de complejación para formar enlaces coordinados. El agente quelante multidentado comprende preferentemente entre 3 y 6 grupos complejantes por molécula, lo que significa que dona preferentemente al menos entre 3 y 6 pares de electrones en una reacción de complejación para formar enlaces coordinados. Estos agentes 30 quelantes multidentados forman complejos solubles en agua con iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y/o de magnesio  $\text{Mg}^{2+}$ , lo que impide la formación de precipitados insolubles, que de otro modo bloquearían la membrana. En términos de la presente invención se considera que el complejo de calcio o de magnesio es agua soluble si al menos 0,1 mol de este complejo se puede disolver completamente en un litro de agua a una temperatura de 23 °C.

35 La composición está libre de cualesquiera fosfatos, silicatos, incluidas las zeolitas y compuestos a base de celulosa. Por consiguiente, las composiciones de limpieza/detergentes de la presente invención no solo son respetuosos con el medio ambiente debido a la falta de fosfatos, sino que también resultan adecuados para la aplicación en los procedimientos de lavado de vajillas a máquina o lavado de ropa que emplean técnicas de filtración por membranas, incluidas las membranas de ósmosis inversa. La composición de la presente invención se puede utilizar incluso como agente de limpieza para la limpieza de membranas sucias, bloqueadas y/o contaminadas, incluidas las 40 membranas de ósmosis inversa.

Preferentemente, la composición de la presente invención comprende entre el 6 y el 27,5 % en peso, más preferentemente entre el 7,5 y el 25 % en peso y lo más preferentemente entre el 9 y el 20 % en peso del sustituto de los fosfatos. La cantidad de sustituto de los fosfatos se puede ajustar en función de la dureza del agua en una 45 región particular y del estado agregado de la composición de limpieza/detergente. Si la composición de la presente invención se proporciona en forma de una composición sólida, la cantidad de sustituto de los fosfatos en la composición preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de entre el 14 y el 25 % en peso, más preferentemente en el intervalo de entre el 17 y el 23 % en peso e incluso más preferentemente en el intervalo de entre el 18 y el 20 % en peso. Si por el contrario la composición de la presente invención se proporciona en forma de una composición de detergente de colada líquida, la composición comprende preferentemente entre el 5 y el 15 % 50 en peso del sustituto de los fosfatos, más preferentemente entre el 7,5 y el 12 % en peso y lo más preferentemente entre el 8,5 y el 11 % en peso.

El copolímero comprendido en el sustituto de los fosfatos de la presente invención posee una capacidad de dispersión de carbonato de calcio de al menos 150 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{g}$  de copolímero, preferentemente de al menos 175 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{g}$ , más preferentemente de al menos 200 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{g}$ , incluso más preferentemente de al 55 menos 250 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{g}$  y lo más preferentemente la capacidad de dispersión de carbonato de calcio del copolímero se encuentra en el intervalo comprendido entre 280 y 320 mg de  $\text{CaCO}_3/\text{g}$  de copolímero.

La capacidad de dispersión de carbonato de calcio a la que se hace referencia en este documento se determina de

acuerdo con la publicación de F. Richter y E.W. Winkler, *Tensides Surfactants Detergents* **1987**, 4, 213 – 216, disolviendo 1 gramo de la sustancia (copolímero) en 100 ml de agua desionizada, neutralizando la solución, si fuese necesario, con NaOH 1 M, añadiendo 10 ml de una solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 10 %, y ajustando el pH a 10 mediante la adición de NaOH o HCl, según se requiera. A continuación la solución se valora con una solución de acetato de calcio 0,25 M hasta que la solución se vuelve turbia, mientras que el pH y la temperatura se mantienen constantes durante la valoración.

En términos de la presente invención, una unidad de monómero alifático insaturado es una molécula orgánica alifática de bajo peso molecular, es decir una molécula cuyo peso preferentemente no es superior a 600 g/mol, que comprende al menos un grupo de doble enlace C-C=CR'R" que se puede polimerizar para obtener polímeros o copolímeros. En este documento, R, R' R" pueden ser iguales o diferentes y no están particularmente limitados. Preferentemente, R, R' R" representan hidrógeno, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o grupos funcionales tales como carboxilatos, nitrilos y similares. Preferentemente, las unidades de monómeros alifáticos insaturados de la presente invención comprenden además grupos ácidos, preferentemente grupos carboxílicos, es decir, grupos de la fórmula química -CO<sub>2</sub>H o sus sales -CO<sub>2</sub>M, en las que M es un catión de metal alcalino. En un modo de realización preferido las al menos dos unidades de monómero alifático insaturado diferentes comprendidas en el copolímero soluble en agua se seleccionan de entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico y ácido fumárico, o sales de los mismos. En un modo de realización preferido una unidad de monómero alifático insaturado representa ácido maleico o sales del mismo y la segunda unidad de monómero alifático insaturado representa ácido acrílico o sales del mismo. Preferentemente, el copolímero comprende entre el 50 y el 70 % en peso de ácido acrílico y entre el 50 y el 10 % de ácido maleico. El peso molecular relativo del copolímero se encuentra comprendido preferentemente entre 2.000 y 200.000, preferentemente entre 3.000 y 150.000, más preferentemente entre 4.000 y 125.000, incluso más preferentemente entre 12.000 y 110.000, particularmente preferido entre 20.000 y 100.000, incluso más particularmente preferido entre 50.000 y 90.000 y lo más preferentemente entre 65.000 y 75.000, sobre la base del ácido libre. Debe entenderse que aunque los pesos moleculares preferidos se expresan sobre la base del ácido libre, en un modo de realización particularmente preferido se utilizan copolímeros al menos parcialmente neutralizados, es decir polímeros que comprenden grupos carboxilato con carga negativa que tienen un contraión de metal alcalino cargado positivamente, en los que estos contraiones son preferentemente iones de sodio o de potasio. El copolímero tiene preferentemente un pH neutro o casi neutro (pH 6 a 8).

Los compuestos adecuados, pero menos preferidos, de esta clase son copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico con éteres vinílicos, tales como éteres de vinilmetilo, ésteres de vinilo, etileno, propileno y estireno, en los que el ácido constituye al menos el 50 % en peso. Otros carboxilatos de polímero o ácidos carboxílicos adecuados son los terpolímeros solubles en agua que contienen dos ácidos insaturados y/o sales de los mismos como monómeros y alcohol vinílico y/o un derivado de alcohol vinílico o un carbohidrato como el tercer monómero. El primer monómero ácido o su sal se deriva de un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturado y preferentemente de un ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, más preferentemente de ácido (met)acrílico. El segundo monómero ácido o su sal puede ser un derivado de ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, siendo particularmente preferido el ácido maleico. La tercera unidad de monómero en este caso estará formada a partir de un alcohol vinílico y/o preferentemente un alcohol vinílico esterificado. Se prefieren especialmente los ésteres de alcohol vinílico formados a partir de ácidos carboxílicos de cadena corta, tales como los ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, con alcohol vinílico. Los terpolímeros preferidos contienen entre el 60 y el 95 % en peso, particularmente entre el 70 y el 90 % en peso de ácido (met)acrílico o (met)acrilato, respectivamente, más particular, de ácido acrílico o acrilato, respectivamente y ácido maleico o maleinato y entre el 5 y el 40 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 30 % en peso de alcohol vinílico y/o acetato de vinilo. Especialmente preferidos son los terpolímeros con una proporción en peso de ácido (met)acrílico y ácido maleico o maleinato de entre 1:1 y 4:1, preferentemente entre 2:1 y 3:1 y especialmente entre 2:1 y 2,5:1, estando basadas las cantidades, así como las proporciones en peso, en el ácido.

El segundo monómero o su sal también puede ser un derivado de un ácido alilsulfónico sustituido en la posición 2 por un grupo alquilo, preferentemente un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un grupo arilo que se deriva preferentemente de benceno o de un derivado de benceno. Los terpolímeros preferidos contienen entre el 40 y el 60 % en peso, en particular entre el 45 y el 55 % en peso de ácido (met)acrílico o (met)acrilato, más preferentemente ácido acrílico o acrilato, entre el 10 y el 30 % en peso, particularmente entre el 15 y el 25 % en peso de ácido metalilsulfónico o sulfonato de metalilo y como tercer monómero entre el 15 y el 40 % en peso, preferentemente entre el 20 y el 40 % en peso de un carbohidrato. Dicho carbohidrato, por ejemplo, puede ser un mono-, di-, oligo- o polisacárido, prefiriéndose un mono-, di- u oligosacárido. La sacarosa es la más preferida.

Mediante la aplicación del tercer monómero, se incorporan en el polímero puntos de ruptura, hecho que probablemente da lugar a las buenas propiedades de biodegradabilidad de dichos polímeros. Son especialmente preferidos los polímeros que están completamente o al menos en parte neutralizados, en particular en más del 50 % en base a los los grupos carboxílicos que están presentes.

La mayoría de los policarboxilatos poliméricos preferidos se pueden producir mediante el procedimiento descrito en la patente alemana DE 42 21 381 y la solicitud de patente alemana DE 43 00 772. Asimismo resultan adecuados los ácidos carboxílicos de poliacetato descritos, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos. N.<sup>os</sup> 4.144.226 y 4.146.495, que se obtienen por polimerización de ésteres de ácido glicólico, introducción de grupos terminales

estables y saponificación a las sales de sodio o de potasio, como lo son los ácidos poliméricos obtenidos por polimerización de acroleína y desproporción de Cannizzaro del polímero con álcalis fuertes. En esencia están hechos de unidades de ácido acrílico y unidades de alcohol vinílico o unidades de acroleína.

5 El agente quelante de la presente invención preferentemente es un llamado «ácido policarboxílico» que comprende entre 3 y 6 grupos carboxílicos por molécula, ya sea en el estado protonado o neutralizado, seleccionado preferentemente de entre el grupo que consiste en ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), dietilentiainopentaacético ácido (DTPA), ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido glutámico-*N,N*-ácido-diacético (GLDA), ácido iminodisuccínico (IDSA), ácido hidroximinodisuccínico (HIDS), ácido etilendiaminodisuccínico (EDDS), ácido aspártico-*N,N*-diacético (ASDA), sales de los mismos y mezclas de los mismos.

10 Estos ligandos son capaces de formar complejos solubles en agua con los iones  $Ca^{2+}$ , teniendo dichos complejos preferentemente una constante de estabilidad logarítmica ( $\log K_{CaZ}$ ) de al menos 6,5, cuando se mide a una fuerza iónica de 0,1 y a una temperatura de 25 °C, en la que

$$K_{CaZ} = \frac{[CaZ^{(m-2)-}]}{[Ca^{2+}][Z^{m-}]}$$

15 En el presente documento  $[CaZ^{(m-2)-}]$  representa la concentración del complejo quelato,  $[Ca^{2+}]$  representa la concentración de iones calcio libres,  $[Z^{m-}]$  representa la concentración del anión de agente quelante y  $K_{CaZ}$  representa la constante de estabilidad del complejo quelato.

Las constantes de estabilidad se pueden determinar fácilmente mediante procedimientos bien conocidos para un experto en la técnica y también se mencionan en la hoja de información del producto proporcionada por los fabricantes de los agentes quelantes mencionados anteriormente, todos los cuales están disponibles comercialmente.

20 La composición de la presente invención está libre de cualesquiera fosfatos, silicatos y/o compuestos a base de celulosa. En términos de la presente invención, una composición está libre de un compuesto si contiene menos del 0,1 % en peso de este compuesto, preferentemente menos del 0,01 % en peso, más preferentemente menos del 0,001 % en peso y preferentemente la composición no contiene un compuesto en absoluto, es decir, la concentración de este compuesto está por debajo del límite de detección del procedimiento de detección usado típicamente para detectar el compuesto.

Los compuestos a base de celulosa que se encuentran comúnmente en una composición detergente, que, sin embargo, no están presentes en la composición de la presente invención son, por ejemplo, inhibidores de agrisado tales como éteres de celulosa, por ejemplo carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa y metilcarboximetilcelulosa.

30 En un modo de realización particularmente preferido la composición está libre de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA) y/o cualesquiera compuestos con contenido en silicio.

Haciendo uso de la composición de la presente invención no es necesario incluir en la composición de la presente invención inhibidores de espuma/agentes antiespumantes a base de silicio, tales como, por ejemplo, antiespumantes de polisiloxanos o de aceite de silicona, utilizados comúnmente en composiciones de detergente de colada inocuas para las membranas conocidas en el estado de la técnica. La composición de la presente invención puede estar libre de cualesquiera de estos compuestos, teniendo aún mientras propiedades de formación de espuma deseables.

La composición de la presente invención es una composición de detergente de colada inocua para las membranas, que comprende adicionalmente:

c) uno o más de componentes tensioactivos seleccionados entre el grupo que consiste en:

40 (i) alcoholes grasos alcoxilados de la fórmula general (I)  $R^1O(C_nH_{2n}O)_xH(I)$ ,

(ii) ácidos grasos de la fórmula general (II)  $R^2-CO_2M$  (II) y

(iii) tensioactivos aniónicos,

o mezclas de los mismos,

45 en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente un residuo alquilo o alqueno lineal o ramificado con entre 8 y 22 átomos de carbono, n está comprendido entre 1 y 5 y preferentemente es 2 o 3, x representa el grado de alcoxilación que está comprendido entre 5 y 25 y M representa hidrógeno o un ion de metal alcalino;

d) una o más fuentes de alcalinidad; y

e) agua.

En un modo de realización particularmente preferido la composición comprende:

- (i) al menos un alcohol graso alcoxilado de la fórmula general (I)  $R^1O(C_nH_{2n}O)_xH$  (I),
- (ii) al menos un ácido graso de la fórmula general (II)  $R^2-CO_2M$  (II) y
- (iii) al menos un tensioactivo aniónico,

- 5 variando cada compuesto (i) – (iii) preferentemente en una cantidad comprendida entre el 1 y el 10 % en peso, más preferentemente en una cantidad comprendida entre el 1,5 y el 4 % en peso, en base al total de la composición.

Los alcoholes grasos alcoxilados de la fórmula general (I) son preferentemente alcoholes etoxilados o propoxilados obtenidos por reducción del grupo carboxílico del ácido octanoico, ácido pelargónico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido lauroleico, ácido mirístico, ácido miristoleico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido petroselínico, ácido petroselaidico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolaidico, ácido linolenis, ácido eleosteárico, ácido aráquico, ácido gadoleico, ácido araquidónico, ácido behénico, ácido erúxico, ácido brasídico, ácido clupanodónico y mezclas de los mismos. Asimismo se pueden aplicar mezclas técnicas de estos alcoholes grasos etoxilados, que comprenden una mezcla de alcoholes de diferente longitud de cadena, así como mezclas de alcoholes obtenidos por reducción del grupo carboxilato de ácidos grasos de origen natural tales como, por ejemplo, alcohol graso de coco.

Los ácidos grasos mencionados anteriormente sirven como ejemplos de los ácidos grasos de la fórmula general (II) y sus sales.

En un modo de realización particularmente preferido, la composición comprende dos alcoholes grasos alcoxilados diferentes, preferentemente una mezcla de  $R^{1a}O(C_2H_4O)_{5-7}H$  y  $R^{1b}O(C_2H_4O)_{12-16}H$ , en la que  $R^{1a}$  y  $R^{1b}$  pueden ser iguales o diferentes y representan un residuo alquilo o alqueno lineal o ramificado con entre 15 y 20 átomos de carbono, preferentemente con entre 16 y 18 átomos de carbono.

La composición de la presente invención comprende opcionalmente un tensioactivo aniónico en una cantidad de entre el 0,1 y el 15 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 5 % en peso y más preferentemente entre el 1,2 y el 2 % en peso. El tensioactivo aniónico preferentemente se selecciona de entre el grupo que consiste en sulfatos de alquilo  $C_8-C_{18}$ , éter sulfatos de alquilo  $C_8-C_{18}$ , sulfonatos de alquilo  $C_8-C_{18}$ ,  $\alpha$ -olefinsulfonatos  $C_8-C_{18}$ , ácidos grasos  $C_8-C_{18}$  sulfonados, alquilbencenosulfonatos  $C_8-C_{18}$ , mono- y diésteres sulfosuccínicos  $C_1-C_{12}$ , carboxilatos de poliglicoléter de alquilo  $C_8-C_{18}$ , N-aciltauridos  $C_8-C_{18}$ , N-sarconisatos  $C_8-C_{18}$ , isetionatos de alquilo  $C_8-C_{18}$  y mezclas de los mismos.

La composición comprende además preferentemente una o más fuentes de alcalinidad en una cantidad total comprendida entre el 3 y el 90 % en peso, más preferentemente en una cantidad comprendida entre el 5 y el 50 % en peso, en base al total de la composición.

Las composiciones de la presente invención se pueden proporcionar como un líquido, un gel, una emulsión, una pasta o un sólido, incluyendo comprimidos, gránulos, polvos, bloques. Si la composición se presenta en una forma sólida o, en el caso de una composición pastosa, posee una fase sólida, la fase sólida se forma a partir de la fuente de alcalinidad (y el sustituto de los fosfatos). Por consiguiente, una composición sólida o pastosa comprende una mayor cantidad de fuentes de alcalinidad que una composición en forma de líquido o gel. Por ejemplo, una composición de detergente de colada en polvo de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente entre el 20 y el 60 % en peso de una o más fuentes de alcalinidad de acuerdo con la presente invención, más preferentemente entre el 30 y el 50 % en peso, mientras que una una composición de detergente de colada en forma líquida de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente entre el 3 y el 15 % en peso, más preferentemente entre el 4 y el 10 % en peso.

La fuente de alcalinidad se selecciona preferentemente de entre el grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio o mezclas de los mismos.

La composición además puede comprender aditivos usados comúnmente en las composiciones de limpieza y/o detergentes, preferentemente seleccionados de entre el grupo que consiste en modificadores del pH, agentes antimicrobianos, agentes modificadores de la viscosidad, blanqueadores ópticos, disolventes orgánicos, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, colorantes, perfume, agentes antiespumantes compatibles con membranas, agentes inhibidores de la corrosión, enzimas y mezclas de los mismos.

La presente invención proporciona además un procedimiento para lavar artículos textiles utilizando la composición de la presente invención. El procedimiento preferentemente es un procedimiento de lavado automático a máquina, en el que el agua residual acumulada durante todo el procedimiento de lavado o partes del mismo se purifica en un procedimiento de filtración usando una o más unidades de filtración por membranas, comprendiendo dicho procedimiento de filtración preferentemente una o más etapas de ósmosis inversa.

En un modo de realización particularmente preferido, las composiciones mencionadas anteriormente se utilizan en

lavanderías comerciales. Sin embargo, las composiciones también se pueden utilizar en lavadoras de uso particular, como un agente de limpieza en general y/o como agente de lavado y desinfección. Como se mencionó anteriormente, la composición de la invención es inocua para las membranas, es decir, no causa el bloqueo de la membrana ni otros daños cuando está contenida en el agua residual que se acumula durante todo el procedimiento de lavado o partes del mismo y se purifica utilizando unidades de filtración por membranas. Es incluso posible que la filtración comprenda una o más etapas de ósmosis inversa, lo que significa que la permeación del agua residual que se desea purificar generalmente se mantiene estable. A continuación el agua purificada obtenida se puede reutilizar en otro ciclo de lavado, lo que resulta en una disminución de la cantidad de agua fresca que se ha de añadir al ciclo de lavado y por consiguiente, en una reducción de los gastos y un ahorro de recursos.

5

10 Lista de figuras

Las figuras 1a y b muestran los resultados de la evaluación de la capacidad de la membrana con diferentes composiciones de limpieza en agua blanda pura determinada según se describe en el ejemplo 2, conteniendo las composiciones de limpieza ya sea un 26 % en peso de un coadyuvante de detergencia a base de fosfatos (ejemplo de referencia 1) o sustitutos de los fosfatos, a saber un 26 % en peso de Na<sub>3</sub>-MGDA (ejemplo de referencia 2), un 12 % en peso de la sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico (ejemplo de referencia 3), una combinación de un 12 % en peso de la sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico y un 3,4 % en peso de Na<sub>3</sub>-MGDA (proporción 3,5:1, ejemplo de referencia 4), una combinación del 12 % en peso de la sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico y un 7,2 % en peso de Na<sub>3</sub>-MGDA (proporción 1,7:1, ejemplo de la invención 1), una combinación de un 8 % en peso de la sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico, un 4 % en peso de Na<sub>3</sub>-MGDA y un 1,5 % en peso de Na<sub>3</sub>-MGDA, (proporción de copolímero a agentes quelantes combinados de 1,45:1, ejemplo de la invención 2), una combinación de un 3 % en peso de la sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico y un 3 % en peso de Na<sub>3</sub>-MGDA (proporción 1:1, ejemplo de referencia 5) y una combinación de un 3 % en peso de la sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico y un 3,2 % en peso de Na<sub>3</sub>-MGDA (proporción 1:1,1, ejemplo de referencia 6), respectivamente.

15

20

25 Las figuras 2 y 3 muestran, cada una de ellas, una comparación de la capacidad de la membrana utilizando la composición de referencia 1 y la composición de la invención en un ensayo de aguas residuales en dos membranas de ósmosis inversa disponibles comercialmente diferentes según el ejemplo 3.

La figura 4 muestra el rendimiento de eliminación de suciedad de la composición de la invención en comparación con la composición de referencia 1 basadas en fosfatos con respecto a la eliminación de suciedad por pigmentos grasos en tejidos hechos de algodón (CO), poliéster (PES), o mezclas de los mismos (véase el ejemplo 4).

30

**Ejemplos**

Ejemplo 1: Preparación de las composiciones detergentes

Se prepararon composiciones detergentes mezclando los compuestos enumerados en la tabla 1 con fosfatos o sustituto de los fosfatos, respectivamente, de acuerdo con la tabla 2.

35 Tabla 1: Composición detergente básica

Compuesto	Cantidad [% en peso]
Alcohol graso C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> con 14 EO <sup>1</sup>	2
Alcohol graso C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> con 6 EO <sup>1</sup>	2
Ácido graso de coco C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	3
Ácido alquilbencenosulfónico	2
Ácido hidroxietilidendifosfónico	1
Hidróxido de sodio	2
Carbonato de sodio	38
Coadyuvante de detergencia	Véase la tabla 2
Mezcla de blanqueadores ópticos	0,3
Sales y agua	Resto
<b>En total</b>	<b>100% en peso</b>

<sup>1</sup>OE: mol de óxidos de etileno por molécula

Tabla 2: Coadyuvante de detergencia

Composición	Coadyuvante de detergencia [Cantidad en % en peso en base al total de la
-------------	--

	composición]
Composición de referencia 1	26 % en peso de Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Composición de referencia 2	26 % en peso de Na <sub>3</sub> -MGDA
Composición de referencia 3	12 % en peso de sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico
Composición de referencia 4	12 % en peso de sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico + 3,4 % en peso de Na <sub>3</sub> -MGDA
Composición de referencia 5	3 % en peso de sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico + 3 % en peso de Na <sub>3</sub> -MGDA
Composición de referencia 6	3 % en peso de sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico + 3,2 % en peso de Na <sub>3</sub> -MGDA
Composición de la invención 1	3 % en peso de sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico + 7,2 % en peso de Na <sub>12</sub> -MGDA
Composición de la invención 2	6 % en peso de sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico + 7,2 % en peso de Na <sub>6</sub> -MGDA + 1,5 % en peso de Na <sub>4</sub> -GLDA

<sup>1</sup>OE: mol de óxidos de etileno por molécula

La composición de la invención 1 es una composición sólida en polvo. Sin embargo, la composición de la presente invención también se puede presentar en forma de una composición líquida y la tabla 2 se refiere a una composición líquida de acuerdo con la presente invención (composición de la invención 3).

Tabla 2

Compuesto	Cantidad [% en peso]
Sal sódica de un copolímero de ácido maleico y ácido acrílico	6
Na <sub>3</sub> -MGDA	3
Alcohol graso C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> con 14 EO <sup>1</sup>	2
Alcohol graso C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> con 6 EO <sup>1</sup>	2
Ácido graso de coco C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	3
Ácido alquilbencenosulfónico	2
Ácido hidroxietilidendifosfónico	0,2
Hidróxido de sodio	5
Trietanolamina	2
Propilenglicol	10
Isopropanol	3
Agua	61
Mezcla de blanqueadores ópticos	0,4
<b>En total</b>	<b>100% en peso</b>

5 EO<sup>1</sup>

Ejemplo 2: Capacidad de la membrana utilizando agua blanda

a) Usando la composición de referencia 1-6 y la composición de la invención 1, respectivamente, se llevaron a cabo pruebas preliminares sobre la capacidad de la membrana en un ensayo de estrés de la membrana utilizando agua blanda a la que se le añadieron cantidades crecientes de las composiciones mencionadas anteriormente.

10 Al inicio, el flujo de permeado se determinó en dos paquetes de membranas disponibles comercialmente diferentes, conteniendo cada uno de ellos tres placas de membranas, haciendo circular mientras 20 l de agua blanda pura a una temperatura de 55 °C y un caudal de 500 l/h a una presión de 1600000 pascales (16 bar). El flujo de permeado medido es igual al valor del agua al inicio (WV al inicio).

5 A continuación se añadieron 10 g de la composición respectiva y la mezcla resultante se distribuyó sobre las membranas durante otros 20 minutos más en los dos paquetes de membranas diferentes en las condiciones descritas anteriormente. Después de 20 minutos se determinó el flujo de permeado real (valor SV). A continuación se añadieron otros 10 g de la composición del producto y se hicieron circular sobre las membranas durante 20 minutos, antes de determinar el flujo de permeado. Este procedimiento se repitió doce veces en total, hasta que se alcanzó una concentración de producto final del 0,6 % en peso. El flujo de permeado medido a esta concentración es igual al valor final (EV).

10 Los resultados se presentan en la figura 1 a. Se puede observar que entre todas las composiciones que no comprenden fosfatos, la composición de la presente invención proporcionó la mayor cantidad de permeado, casi tanto como el detergente a base de fosfatos.

b) En un experimento adicional se determinó la capacidad de las membranas utilizando la composición de la invención 2 y las composiciones de referencia 1 y 3 como se describe en el punto a). Los resultados se presentan en la figura 1b, que muestra que también se obtienen resultados excelentes, cuando se utiliza una combinación de dos agentes quelantes diferentes en combinaciones con un copolímero soluble en agua.

15 Ejemplo 3: Capacidad de membranas utilizando agua residual

Aún más importante que el rendimiento utilizando agua pura descrito en el ejemplo 1 es la capacidad de membranas usando el agua residual formada durante el procedimiento de lavado. Para evaluar la capacidad a largo plazo de las membranas utilizadas para el tratamiento de un agua residual que comprende la composición de la presente invención, se llevó a cabo el siguiente experimento:

20 Para la producción del agua residual, se lavaron en una lavadora de laboratorio prendas de vestir contaminadas y muy contaminadas procedentes de hospitales y hogares de ancianos utilizando la composición de referencia 1 y la composición de la invención 1, respectivamente. Se utilizaron 10 g de la composición de detergente en polvo suplementada por cada kg de ropa con 2,5 g de un reforzador de base comercialmente disponible y 5,5 g de un reforzador blanqueador disponible comercialmente. La ropa (7,5 kg) se lavó durante 5 minutos a 30 °C y después durante 20 minutos a 75 °C, utilizando una proporción de baño de 1:5, es decir, 5 l de agua por 1 kg de ropa y finalmente se aclaró durante 5 minutos a 60 °C. Se recogieron y filtraron 20 l del drenaje procedente del lavado principal y del aclarado, respectivamente.

30 A una temperatura de 55 °C y un caudal de 500 l/h a una presión de 1600000 pascales (16 bar), se distribuyeron a continuación 20 l de este agua residual sobre dos paquetes de membrana diferentes, cada uno de ellos conteniendo tres placas de membranas, durante 90 minutos. A continuación, las membranas se aclararon durante 5 minutos utilizando agua blanda. Este ciclo se repitió entonces durante cinco días en total, controlando en todo momento el flujo de permeado. Después de cinco días, las membranas se limpiaron utilizando agentes de limpieza químicos disponibles comercialmente para membranas y se aclararon usando agua blanda.

35 Los resultados se muestran en las figuras 2 y 3, respectivamente: Ambas membranas exhiben una mejor capacidad de membrana cuando se tratan con el agua residual que comprende la composición de la presente invención en comparación con el agua residual que comprende una composición a base de fosfatos.

Ejemplo 4: Eliminación de la suciedad

40 Usando la composición de referencia 1 y la composición de la invención 1 se evaluó la eliminación de diferentes manchas de pigmentos grasos (lanolina, sebo, aceite de oliva, aceite mineral, aceite de motor, maquillaje y lápiz de labios, respectivamente) de tejidos hechos de algodón (CO) y poliéster (PES), o una mezcla de los mismos. Los tejidos sucios se lavaron durante 10 minutos a 70 °C en un baño que comprende 2 g/l de la composición de referencia 1 y la composición de la invención 1, respectivamente, utilizando agua blanda (0° dH).

45 Los resultados se presentan en la figura 4. Se puede observar que la composición de referencia 1 y la composición de la invención 1 son más o menos iguales con respecto a la eliminación de suciedad. (Se debe indicar que el valor de LSD indicado en la figura 4 se refiere a la diferencia significativa más baja y solamente se pueden considerar como significativas las diferencias mayores que el valor).

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de limpieza o detergente que comprende
  - a) uno o más componentes tensioactivos seleccionados entre el grupo que consiste en:
    - (i) alcoholes grasos alcoxilados de la fórmula general (I)  $R^1O(C_nH_{2n}O)_xH$  (I), en la que la composición comprende dos alcoholes grasos alcoxilados diferentes, una mezcla de  $R^{1a}O(C_2H_4O)_{5-7}H$  y  $R^{1b}O(C_2H_4O)_{12-16}H$ , en la que  $R^{1a}$  y  $R^{1b}$  pueden ser iguales o diferentes y representan un residuo alquilo o alquenilo lineal o ramificado con entre 15 y 20 átomos de carbono, preferentemente con entre 16 y 18 átomos de carbono,
    - (ii) ácidos grasos de la fórmula general (II)  $R^2 CO_2M$  (II) y (iii) tensioactivos aniónicos, o mezclas de los mismos, en la que  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente un residuo alquilo o alquenilo lineal o ramificado con entre 8 y 22 átomos de carbono, n está comprendido entre 1 y 5 y preferentemente es 2 o 3, X representa el grado de alcoxilación que está comprendido entre 5 y 25 y M representa hidrógeno o un ion de metal alcalino;
  - b) una o más fuentes de alcalinidad,
  - c) agua y
  - d) entre el 5 y el 30 % en peso, en base al total de la composición, de un sustituto de fosfatos que comprende:
    - i) un copolímero soluble en agua que comprende al menos dos unidades de monómero insaturado alifático diferentes y con una capacidad de dispersión de carbonato de calcio de al menos 150 mg  $CaCO_3/g$  copolímero y
    - ii) un agente quelante multidentado que comprende entre tres y seis grupos complejantes por molécula y que forma complejos solubles en agua con los iones  $Ca^{2+}$ , en el que la proporción entre el copolímero y el agente quelante está en el intervalo de entre más de 1:1 y 3:1 (% en peso/% en peso en base al total de la composición) y la composición está libre de cualesquiera fosfatos, silicatos y compuestos a base de celulosa.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende entre el 6 y el 27,5 % en peso, preferentemente entre el 7,5 y el 25 % en peso y más preferentemente entre el 9 y el 20 % en peso del sustituto de fosfatos.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la capacidad de dispersión de carbonato de calcio del copolímero es de al menos 175 mg  $CaCO_3/g$  copolímero, preferentemente al menos 200 mg  $CaCO_3/g$ , más preferentemente al menos 250 mg  $CaCO_3/g$  y más preferentemente está comprendida en el intervalo de entre 280 y 320 mg  $CaCO_3/g$ .
4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que las al menos dos unidades de monómero insaturado alifático diferentes se seleccionan de entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico y ácido fumárico, o sales de los mismos, siendo una unidad de monómero insaturado alifático preferentemente ácido maleico o sales del mismo y siendo la segunda unidad de monómero insaturado alifático preferentemente ácido acrílico o sales del mismo.
5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el agente quelante es un ácido policarboxílico o una sal del mismo, seleccionado preferentemente de entre el grupo que consiste en ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido glutámico-*N,N*-diacético (GLDA), ácido iminodisuccínico (IDSA), ácido hidroximinodisuccínico (HIDS), ácido etilendiaminodisuccínico (EDDS), ácido aspártico-*N,N*-diacético (ASDA), sales de los mismos y mezclas de los mismos.
6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición está libre de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA) y cualesquiera compuestos con contenido en silicio.
7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el tensioactivo aniónico se selecciona de entre el grupo que consiste en sulfatos de alquilo  $C_8-C_{18}$ , éter sulfatos de alquilo  $C_8-C_{18}$ , sulfonatos de alquilo  $C_8-C_{18}$ ,  $\alpha$ -olefinsulfonatos  $C_8-C_{18}$ , ácidos grasos  $C_8-C_{18}$  sulfonados, alquilbencenosulfonatos  $C_8-C_{18}$ , mono- y diésteres sulfosuccínicos  $C_1-C_{12}$ , carboxilatos de poliglicoléter de alquilo  $C_8-C_{18}$ , N-aciltauridos  $C_8-C_{18}$ , N-sarconisatos  $C_8-C_{18}$ , isetionatos de alquilo  $C_8-C_{18}$  y mezclas de los mismos.
8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 7, en la que la fuente de alcalinidad se selecciona de entre el grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, o mezclas de los mismos y preferentemente está presente en una cantidad comprendida entre el 3 y el 90 % en peso, más preferentemente en una cantidad de entre el 5 y el 50 % en peso, en base al total de la composición.
9. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la composición comprende además aditivos seleccionados de entre el grupo que consiste en modificadores del pH, agentes

antimicrobianos, agentes modificadores de la viscosidad, blanqueadores ópticos, disolventes orgánicos, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, colorantes, perfume, agentes antiespumantes compatibles con membranas, agentes inhibidores de la corrosión, enzimas y mezclas de los mismos.

- 5 10. Un procedimiento para lavar artículos textiles utilizando una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el agua residual acumulada durante todo el procedimiento de lavado o partes del mismo se purifica en un procedimiento de filtración usando una o más unidades de filtración por membranas, comprendiendo dicho procedimiento de filtración preferentemente una o más etapas de ósmosis inversa.
- 10 12. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como un detergente en máquinas de lavandería comercial y/o lavadoras privadas, como agente de limpieza y/o de lavado y desinfección.

Fig. 1a

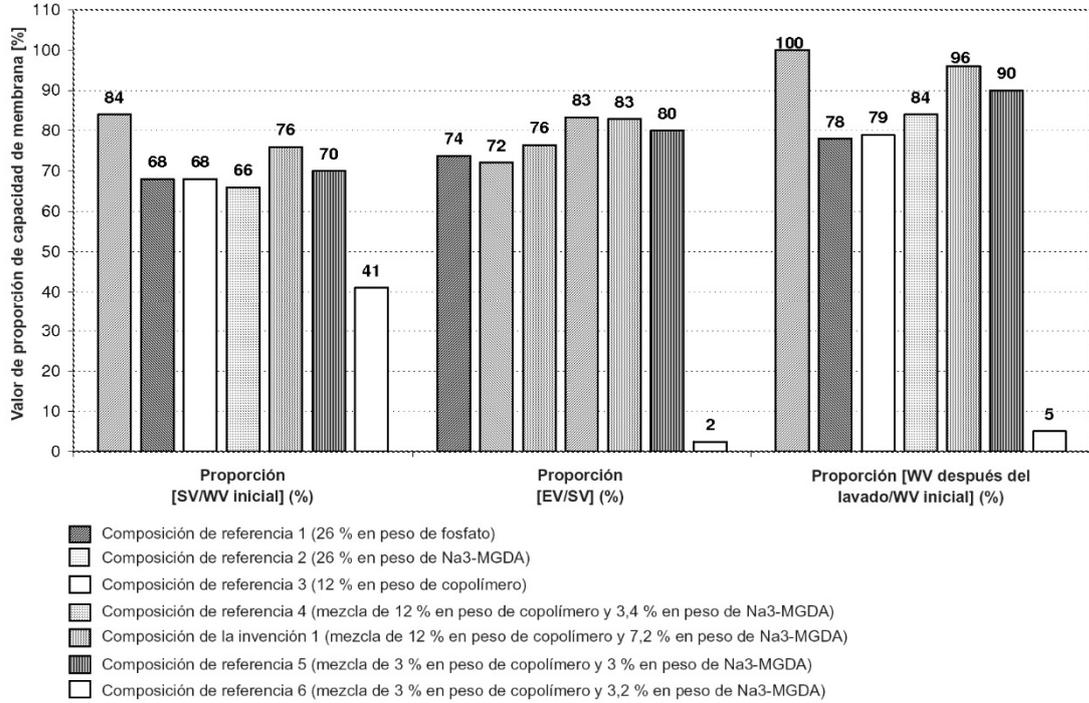


Fig. 1b

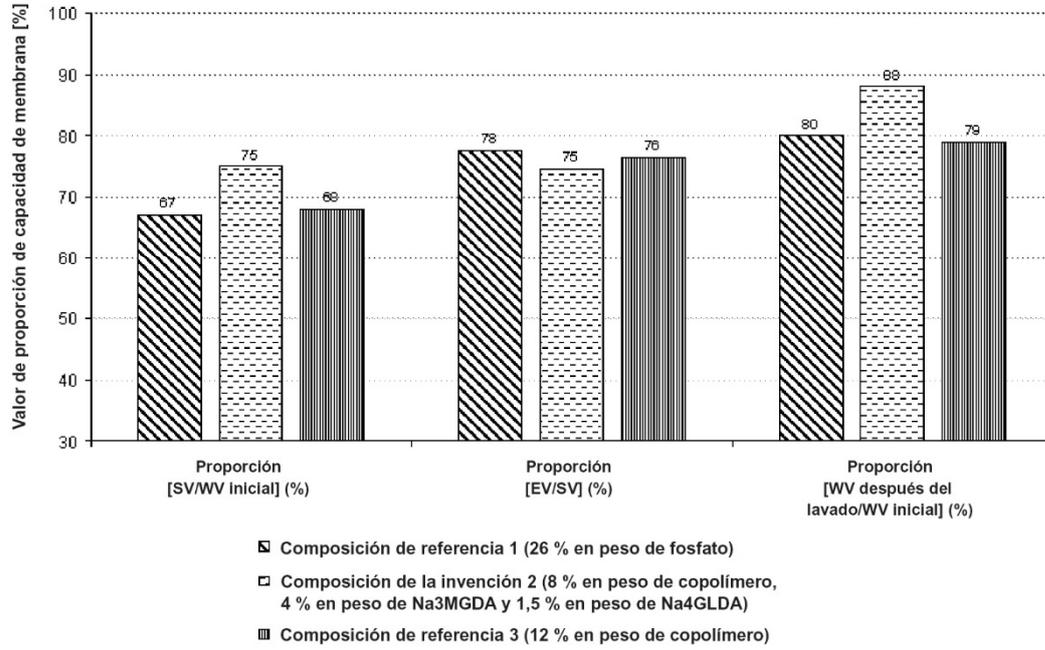


Fig. 2

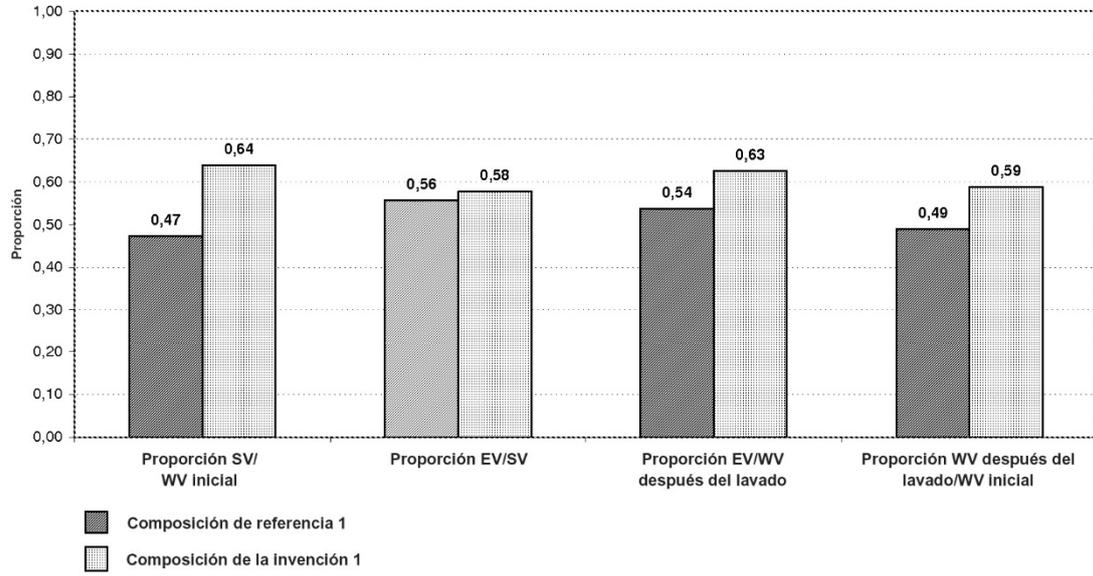


Fig. 3

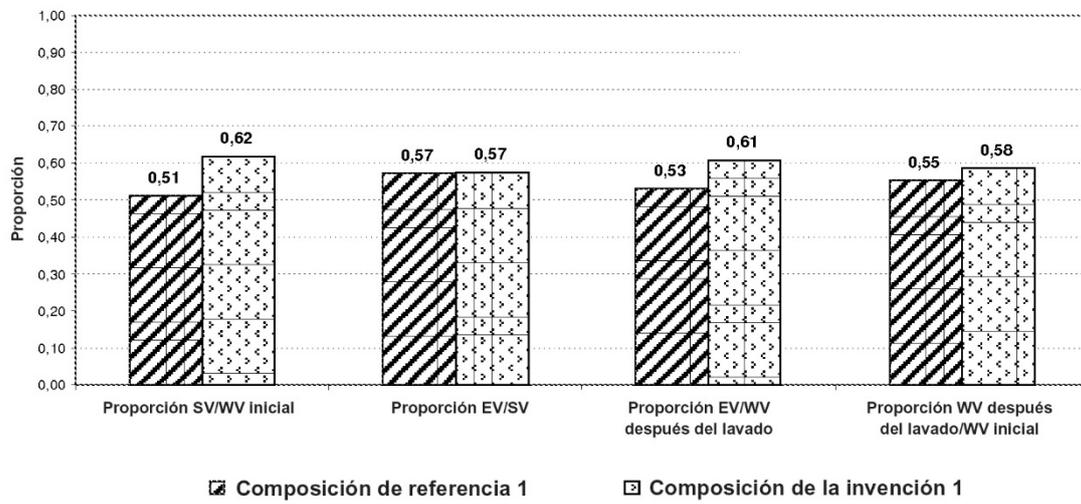


Fig. 4

