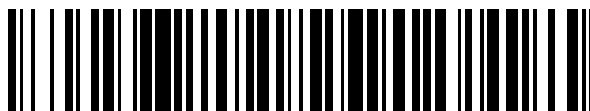


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 161**

51 Int. Cl.:

C11D 7/26 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

C11D 7/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2014 PCT/EP2014/059727**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191199**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2014 E 14726333 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 3004316**

54 Título: **Soluciones acuosas que contienen un agente complejante en alta concentración**

30 Prioridad:

27.05.2013 EP 13169341

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

01.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BIEL, MARKUS CHRISTIAN;
GREINDL, THOMAS;
HARTMANN, MARKUS;
STAFFEL, WOLFGANG y
REINOSO GARCIA, MARTA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 628 161 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

Soluciones acuosas que contienen un agente complejante en alta concentración

La presente invención se dirige a una solución acuosa que comprende

- 5 (A) en el intervalo del 30 al 60 % en peso de un agente complejante, seleccionado a partir de las sales de metales alcalinos de ácido diacético de metilglicina y las sales de metales alcalinos de ácido glutámico-ácido diacético,
- (B) en el intervalo del 1 al 25 % en peso de al menos una sal de un ácido sulfónico o de un ácido orgánico,

refiriéndose los porcentajes al total respectivo de solución acuosa, estando dicha solución acuosa libre de tensioactivos.

- 10 Agentes complejantes tales como el ácido diacético de metilglicina (MGDA) y el ácido glutámico-ácido diacético (GLDA) y sus sales de metales alcalinos respectivas son secuestrantes útiles para iones de metales alcalinotérreos tales como Ca^{2+} and Mg^{2+} . Por esa razón, están recomendados y se usan para varios propósitos tales como detergentes para ropa y para formulaciones de lavaplatos automáticos (ADW), en particular para los denominados detergentes de ropa libres de fosfatos y formulaciones de ADW. Para el transporte de tales agentes complejantes,
- 15 en la mayoría de casos se aplican o bien sólidos tales como gránulos o bien soluciones acuosas.

Los gránulos y polvos son útiles porque la cantidad de agua transportada puede desperdiciarse, pero para la mayoría de procedimientos de mezcla y formulación se requiere una etapa de disolución extra.

- 20 Muchos usuarios industriales desean obtener agentes complejantes en soluciones acuosas que sean lo más altamente concentradas posible. Cuanto menor sea la concentración del agente complejante necesario más agua se transporta. Dicha agua aumenta los costes de transporte y tiene que retirarse a continuación. Aunque aproximadamente el 40 % en peso de soluciones de MGDA e incluso el 45 % en peso de soluciones de GLDA pueden fabricarse y almacenarse a temperatura ambiente, soluciones locales o temporalmente más frías pueden ocasionar la precipitación del agente complejante respectivo, así como el nucleado por impurezas. Dichas precipitaciones pueden ocasionar incrustaciones en tubos y recipientes, y/o a impurezas o no homogeneidad durante
- 25 la formulación.

El documento WO 2012/028203 desvela ciertas composiciones de limpieza que contienen un agente quelante que se basa en un aminopolicarboxilato o ácido aminopolicarboxílico y soluciones diluidas del mismo.

El documento WO 2012/025160 desvela composiciones de limpieza alcalinas líquidas que contienen un agente secuestrante, un inhibidor de corrosión a base de disilicato y un disolvente orgánico.

- 30 El documento WO 2012/142396 desvela formulaciones de retirada de costras acuosas que contienen desde 3 a 15 partes en peso de un agente quelante.

- 35 Puede probarse aumentar la solubilidad de agentes complejantes mediante la adición de un agente solubilizante, por ejemplo, un polímero que potencia la solubilidad o un tensioactivo. Sin embargo, muchos usuarios desean ser flexibles con su propia formulación de detergente y desean evitar aditivos poliméricos o tensioactivos en el agente complejante.

Pueden considerarse aditivos que pueden potenciar la solubilidad de los agentes complejantes respectivos pero tales aditivos no deben afectar negativamente las propiedades del agente complejante respectivo.

- 40 Por tanto, el objeto de la presente invención era proporcionar soluciones acuosas altamente concentradas de agentes complejantes tales como MGDA o GLDA que son estables a temperaturas en el intervalo de cero a 50 °C, sin la adición de tensioactivos o polímeros. Era un objeto adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento para la fabricación de soluciones acuosas altamente concentradas de agentes complejantes tales como MGDA o GLDA que son estables a temperaturas en el intervalo desde cero a 50 °C. Ni tal procedimiento ni tal solución acuosa debe requerir el uso de aditivos que afecten negativamente las propiedades del agente complejante respectivo. Por consiguiente, se han encontrado las soluciones acuosas definidas al principio, en lo sucesivo en el
- 45 presente documento también denominadas como soluciones acuosas de acuerdo con la invención.

Las soluciones acuosas de acuerdo con la invención contienen

- 50 (A) en el intervalo del 30 al 60 % en peso de un agente complejante, en lo sucesivo en el presente documento también citado como "agente complejante (A)", seleccionado a partir de las sales de metales alcalinos de ácido diacético de metilglicina y las sales de metales alcalinos de ácido glutámico-ácido diacético,
- (B) en el intervalo del 1 al 25 % en peso de al menos una sal de un ácido sulfónico o de un ácido orgánico, dicha sal en lo sucesivo también citada como "sal (B)",

estando dicha solución acuosa libre de tensioactivos, refiriéndose los porcentajes al total respectivo de solución acuosa respectiva de acuerdo con la invención.

El agente complejante (A) se selecciona a partir de sales de metales alcalinos de ácido diacético de metilglicina y las sales de metales alcalinos de ácido glutámico-ácido diacético.

5 En el contexto de la presente invención, las sales de metales alcalinos de ácido diacético de metilglicina se seleccionan de sales de litio, sales de potasio y preferentemente sales de sodio de ácido diacético de metilglicina. El ácido diacético de metilglicina puede neutralizarse parcialmente o de forma preferente totalmente con el álcali respectivo. En una realización preferente, un promedio de 2,7 a 3 grupos COOH de MGDA se neutraliza con metal alcalino, preferentemente con sodio. En una realización particularmente preferente, el agente complejante (A) es la sal trisódica de MDGA.

10 Probablemente, las sales de metales alcalinos de ácido glutámico-ácido diacético se seleccionan de sales de litio, sales de potasio y preferentemente sales de sodio de ácido glutámico-ácido diacético. El ácido glutámico-ácido diacético puede neutralizarse parcialmente o de forma preferente totalmente con el álcali respectivo. En una realización preferente, un promedio de 3,5 a 4 grupos COOH de GLDA se neutraliza con metal alcalino, preferentemente con sodio. En una realización particularmente preferente, el agente complejante (A) es la sal tetrasódica de GLDA.

15 En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención contienen en el intervalo del 30 al 60 % en peso de sal de metal alcalino de MGDA como agente complejante (A), preferentemente del 35 al 50% en peso e incluso más preferentemente entre el 37 y el 45% en peso.

20 En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención contienen en el intervalo del 30 al 60 % en peso de sal de metal alcalino de GLDA como agente complejante (A), preferentemente del 45 al 58% en peso e incluso más preferentemente entre el 46 y el 53 % en peso.

El agente complejante (A) puede seleccionarse a partir de mezclas racémicas de sales de metales alcalinos de MGDA o GLDA, y de los enantiómeros puros tales como sales de metales alcalinos de MGDA-L, sales de metales alcalinos de GLDA-L, sales de metales alcalinos de D-MDGA y sales de metales alcalinos de GLDA-D y mezclas de isómeros enriquecidos enantioméricamente.

25 De ningún modo, cantidades menores de agente complejante

(A) pueden portar un catión distinto que metal alcalino. De este modo, es posible que cantidades menores, tales como 0,01 a 5 % en moles de agente complejante (A) total porten cationes de metal alcalinotérreo tales como cationes Mg^{2+} o Ca^{2+} , o Fe^{2+} or Fe^{3+} .

Las soluciones acuosas de acuerdo con la invención comprenden adicionalmente

30 (B) en el intervalo del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 3 al 15 % en peso de sal (B).

En el contexto de la presente invención, la sal (B) se selecciona a partir de las sales de ácidos mono- y dicarboxílicos. Además, de este modo, la sal (B) es distinta del agente complejante (A).

En una realización preferente de la presente invención, la sal (B) se selecciona a partir de sales de metales alcalinos de ácido acético, ácido tartárico, ácido láctico, ácido maléico, ácido fumárico y ácido málico.

35 Ejemplos preferentes de la sal (B) son acetato de potasio y acetato de sodio.

En una realización de la presente invención, la sal (B) es la sal de potasio de ácido metil sulfónico y preferentemente la sal de sodio de ácido metil sulfónico.

40 Las soluciones acuosas de acuerdo con la invención contienen además agua. En una realización de la presente invención, en soluciones acuosas de acuerdo con la invención, el resto del agente complejante (A) y la sal (B) y, opcionalmente, la base inorgánica, es agua. En otras realizaciones, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención pueden contener uno o más líquidos o sólidos distintos que el agente complejante (A) y la sal (B) y el agua.

45 La acuosa de acuerdo con la presente invención está libre de tensioactivos. Libre de tensioactivos debe significar, en el contexto de la presente invención, que el contenido total de tensioactivos es 0,1 % en peso o menos, refiriéndose a la cantidad del agente complejante (A). En una realización preferente, el término "libre de tensioactivos" debe englobar una concentración en el intervalo de 50 ppm a 0,05 %, ambos ppm y % refiriéndose a ppm en peso o % en peso, respectivamente, y refiriéndose al total de solución acuosa respectiva.

En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención tienen un valor pH en el intervalo de 9 a 14, preferentemente desde 10,5 a 13. El valor pH se determina a temperatura ambiente.

50 La acuosa de acuerdo con la presente invención está libre de polímeros. Libre de polímeros debe significar, en el contexto de la presente invención, que el contenido total de tensioactivos es 0,1 % en peso o menos, refiriéndose a la cantidad del agente complejante (A). Sin embargo, polietilenglicol (C) no se está considerando un polímero en el

contexto de la presente invención.

En una realización de la presente invención, soluciones acuosas de acuerdo con la presente invención pueden contener al menos una base inorgánica, por ejemplo, hidróxido de potasio o preferentemente hidróxido de sodio. Es preferente una cantidad de 0,1 a 20 % en moles de base inorgánica, refiriéndose al total de grupos COOH en agente complejante.

En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención comprenden adicionalmente

(C) al menos un polietilenglicol con un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 400 a 10.000 g/mol, en lo sucesivo en el presente documento también citado como "polietilenglicol (C)", preferentemente de 600 a 6.000 g/mol.

En una realización de la presente invención, el polietilenglicol (C) puede taparse, que se convierte en un poliéter, por ejemplo, con un grupo metilo por molécula. En otra realización, polietilenglicol (C) porta dos grupos hidroxilo por molécula.

En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención pueden contener en el intervalo del 1 al 20 % en peso, preferentemente del 5 al 15 % de polietilenglicol (C).

El peso molecular promedio M_n de polietilenglicol (C) puede determinarse, por ejemplo, determinando el número de hidroxilo, preferentemente según el documento DIN 53240-1:2012-07.

En otras realizaciones de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención no contienen ningún polietilenglicol (C).

En una realización de la presente invención, el agente complejante (A) puede contener cantidades menores de impurezas que derivan de su síntesis, tales como ácido láctico, alanina, ácido propiónico o similar. "Cantidades menores" en este contexto se refiere al total del 0,1 al 1 % en peso, refiriéndose al agente complejante (A).

En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención tienen una viscosidad dinámica en el intervalo de 80 a 500 mPas, preferentemente hasta 100 mPas, determinada según el documento DIN 53018-1:2008-09 a 25 °C.

En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención pueden tener un número de color según Hazen en el intervalo de 15 a 400, preferentemente a 360, determinado según el documento DIN EN 1557:1997-03 a 25 °C.

En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención pueden tener un contenido de sólidos total en el intervalo del 31 al 65 % en peso, preferentemente al menos el 38 % en peso.

Las soluciones acuosas de acuerdo con la invención muestran una tendencia extremadamente baja de tener precipitados sólidos de agente complejante (A) u otros sólidos. Por lo tanto, pueden almacenarse y transportarse en tubos y/o recipientes sin ningún residuo, incluso a temperaturas cercanas al punto de congelación de la solución acuosa respectiva de acuerdo con la invención.

Otro aspecto de la presente invención es, por tanto, el uso de soluciones acuosas de acuerdo con la presente invención para su transporte en un tubo o un recipiente. El transporte en un tubo o en un recipiente en el contexto de la presente invención preferentemente no se refiere a partes de la planta en las que el agente complejante (A) se está fabricando, o no se refiere a las naves de almacenaje que forman parte de la planta de producción respectiva en la que el agente complejante (A) se ha estado fabricando. Los recipientes pueden, por ejemplo, seleccionarse de tanques, frascos, carros, contenedores de carretera y vagones cisterna. Los tubos pueden tener cualquier diámetro, por ejemplo, en el intervalo de 5 cm a 1 m, y pueden estar fabricados con cualquier material que sea estable a la solución alcalina del agente complejante (A). El transporte en tubos también puede incluir bombas que forman parte del transporte en general de acuerdo con la invención.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para preparar soluciones acuosas de acuerdo con la invención, dicho procedimiento también denominado como procedimiento inventivo. El procedimiento inventivo comprende una etapa de combinar una solución acuosa de un agente complejante (A) con sal (B), dicha sal (B) aplicándose como sólido en una solución acuosa.

En una realización, dicha etapa de combinación puede ir seguida por la retirada del exceso de agua. El agua se retirará como medida en el procedimiento inventivo en particular en tales realizaciones cuando la solución acuosa del agente complejante (A) tiene una concentración inferior al 40 % en peso, en particular, menos del 35% en peso.

En una realización de la presente invención, la combinación de la solución acuosa del agente complejante (A) con sal (B) puede realizarse a una temperatura en el intervalo de 30 a 75 °C, preferentemente de 25 a 50 °C. En otra realización de la presente invención, la solución acuosa del agente complejante (A) puede combinarse con sal (B) a

temperatura ambiente o a temperatura ligeramente elevada, por ejemplo, en el intervalo de 21 a 29 °C.

El procedimiento inventivo puede realizarse a cualquier presión, por ejemplo, a una presión en el intervalo de 500 mbar a 25 bar. Es preferente una presión normal.

5 El procedimiento inventivo puede realizarse en cualquier tipo de vaso, por ejemplo, en un reactor de tanque con agitación o en un tubo con medios para la dosificación de sal (B) o en un vaso de precipitados, matraz o frasco.

La retirada de agua puede conseguirse, por ejemplo, con la ayuda de membranas o mediante evaporación. La evaporación de agua puede realizarse retirando por destilación el agua, con o sin agitación, a una temperatura en el intervalo de 20 a 65 °C.

10 Otro aspecto de la presente invención es el uso de soluciones acuosas de acuerdo con la presente invención para la fabricación de una formulación de cuidado de la ropa o de lavavajillas, refiriéndose dicho aspecto también como uso inventivo o aplicación inventiva. Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para fabricar una formulación de cuidado de la ropa o de lavavajillas usando al menos una solución acuosa de acuerdo con la invención. El uso inventivo y el procedimiento respectivo comprenden la etapa de mezclar al menos una solución acuosa de acuerdo con la invención con al menos un ingrediente para una formulación de cuidado de la ropa o de lavavajillas, por ejemplo, al menos un tensioactivo, seguido opcionalmente por al menos retirar parcialmente el agua.

15 La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos de trabajo.

Ejemplos de trabajo

Los porcentajes se refieren al % en peso a menos que se indique lo contrario.

Se usaron las siguientes sustancias:

20 Agente complejante (A.1): sal trisódica de MDGA, proporcionada como el 40 % en peso de solución acuosa, valor pH: 13
Sal (B.1): acetato de sodio, sólido
Sal (B.2): acetato de potasio, sólido

I. Fabricación de soluciones acuosas concentradas de acuerdo con la invención

25 I.1 Fabricación de soluciones acuosas que contienen (A.1) y (B.1)

Se cargó un frasco de vidrio de 25 ml con un tapón de plástico con 22,5 g el anterior 40 % en peso de solución acuosa de (A.1). Se calentó a 75 °C. Se añadieron a dicha solución, 2,5 g de (B.1) con agitación de forma repetida. La solución acuosa resultante tenía un contenido de sólidos total del 46 % en peso. Era una solución transparente y no mostraba ningún signo de cristalización o precipitación de MGDA incluso después de 30 días a 23 °C.

30 1.2 Fabricación de soluciones acuosas que contienen (A.1) y (B.1)

35 Se cargó un frasco de vidrio de 25 ml con un tapón de plástico con 20 g de lo anterior con el 40 % en peso de solución acuosa de (A.1). Se calentó a 75 °C. Se añadieron a dicha solución, 5 g de (B.1) con agitación de forma repetida. La solución acuosa resultante tenía un contenido de sólidos total del 52% en peso. Era una solución transparente y no mostraba ningún signo de cristalización o precipitación de MGDA incluso después de 30 días a 23 °C.

1.3 Fabricación de soluciones acuosas que contienen (A.1) y (B.2)

40 Se cargó un frasco de vidrio de 25 ml con un tapón de plástico con 22,5 g de lo anterior con el 40 % en peso de solución acuosa de (A.1). Se calentó a 75 °C. Se añadieron a dicha solución, 2,5 g de (B.2) con agitación de forma repetida. La solución acuosa resultante tenía un contenido de sólidos total del 46 % en peso. Era una solución transparente y no mostraba ningún signo de cristalización o precipitación de MGDA incluso después de 30 días a 23 °C.

1.4 Fabricación de soluciones acuosas que contienen (A.1) y (B.2)

45 Se cargó un frasco de vidrio de 25 ml con un tapón de plástico con 20 g de lo anterior con el 40 % en peso de solución acuosa de (A.1). Se calentó a 75 °C. Se añadieron a dicha solución, 5 g de (B.2) con agitación de forma repetida. La solución acuosa resultante tenía un contenido de sólidos total del 52% en peso. Era una solución transparente y no mostraba ningún signo de cristalización o precipitación de MGDA incluso después de 30 días a 23 °C.

REIVINDICACIONES

1. Solución acuosa que comprende
 - (A) en el intervalo del 30 al 60 % en peso de un agente complejante, seleccionado a partir de las sales de metales alcalinos de ácido diacético de metilglicina y las sales de metales alcalinos de ácido glutámico-ácido diacético,
 - (B) en el intervalo del 1 al 25 % en peso de al menos una sal de un ácido sulfónico o de un ácido orgánico,refiriéndose los porcentajes al total respectivo de solución acuosa, estando dicha solución acuosa libre de tensioactivos.
2. Solución acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un valor de pH en el intervalo de 9 a 14.
3. Solución acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la sal (B) se selecciona a partir de sales de metales alcalinos de ácido acético, ácido tartárico, ácido láctico, ácido maléico, ácido fumárico y ácido málico.
4. Solución acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la sal (B) se selecciona a partir de sales de metales alcalinos de ácido metil sulfónico.
5. Solución acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente (C) al menos un polietilenglicol con un peso molecular promedio M_n en el intervalo de 400 a 10.000 g/mol.
6. Procedimiento de preparación de una solución acuosa de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones anteriores, que comprende la etapa de combinar una solución acuosa de agente complejante (A) con sal (B).
7. Uso de soluciones acuosas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, para la fabricación de una formulación de cuidado de la ropa o de lavavajillas.
8. Uso de soluciones acuosas de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, para el transporte en un tubo o un recipiente.