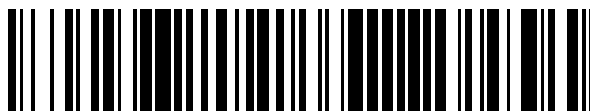


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 407**

51 Int. Cl.:

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 7/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2014 PCT/EP2014/059720**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191198**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2014 E 14724409 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 3004311**

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

30 Prioridad:

27.05.2013 EP 13169339

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

09.08.2017

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 2 629 407 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 está dirigida hacia una solución acuosa que comprende

5 (A) en el intervalo desde 30 a 60 % en peso, preferiblemente por lo menos 35 % en peso, de un agente complejante, seleccionado de las sales de metales alcalinos de ácido metilglicindiacético y las sales de metales alcalinos de ácido glutámico ácido diacético,

(B) en el intervalo desde 700 ppm a 7 % en peso de un polímero que es seleccionado de poliaminas, en el que los átomos de N están parcial o completamente sustituidos con grupos CH_2COOH , parcial o completamente neutralizados con cationes de metal alcalino,

10 en el que ppm y porcentajes se refieren al total de la respectiva solución acuosa.

Los agentes complejantes tales como ácido metil glicin diacético (MGDA) y ácido glutámico ácido diacético (GLDA) y sus respectivas sales de metal alcalino son útiles para secuestrar iones metálicos alcalinotérreos tales como Ca^{2+} y Mg^{2+} . Por esa razón, son recomendados y usados para diferentes propósitos tales como detergentes de lavandería y para formulaciones de lavado automático de vajillas (ADW), en particular para las denominadas 15 formulaciones de detergentes de lavandería libres de fosfato y ADW libres de fosfato. Para el envío de tales agentes complejantes, en la mayoría los casos se aplican bien sea sólidos tales como gránulos o las soluciones acuosas.

Muchos usuarios industriales desean obtener agentes complejantes en soluciones acuosas que sean tan altamente concentradas como sea posible. Cuanto menor es la concentración del agente complejante requerido, mayor es la 20 cantidad de agua transportada. Dicha agua agrega a los costos de transporte, y tiene que ser retirada posteriormente. Aunque pueden hacerse soluciones de aproximadamente 40 % en peso de MGDA e incluso 45 % en peso de GLDA y almacenarse a temperatura ambiente, las soluciones local o temporalmente más frías pueden conducir a la precipitación del respectivo agente complejante, así como la formación de núcleos por las impurezas. Dichas precipitaciones pueden conducir a incrustaciones en tuberías y contenedores y/o a impurezas o falta de 25 homogeneidad durante la formulación.

Los gránulos y polvos son útiles porque puede despreciarse la cantidad de agua transportada, pero para la mayoría de procedimientos de mezcla y formulación, se requiere un paso adicional de disolución.

El documento EP 2 083 067 A1 divulga detergentes líquidos para lavandería, que contienen agente complejante orgánico y polímeros o copolímeros de ácido acrílico.

30 El documento US 2013/0102514 divulga formulaciones para el lavado automático de vajillas, que contienen por lo menos un compuesto seleccionado de aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos, por lo menos una sal de bismuto y por lo menos un homopolímero o copolímero de etilenimina.

Pueden considerarse aditivos que pueden mejorar la solubilidad del respectivo agente complejante, pero tales aditivos no deberían afectar negativamente las propiedades del respectivo agente complejante.

35 Por ello, el objetivo de la presente invención fue suministrar soluciones acuosas altamente concentradas de agentes complejantes tales como MGDA o GLDA, que sean estables a temperaturas en el intervalo desde cero a 50°C . Además, fue un objetivo de la presente invención suministrar un procedimiento para la manufactura de soluciones acuosas altamente concentradas de agentes complejantes tales como MGDA o GLDA que sean estables a temperaturas en el intervalo desde cero a 50°C . Ninguno de tales procedimientos ni de tal solución 40 acuosa debería requerir el uso de aditivos que afecten negativamente las propiedades del respectivo agente complejante.

De acuerdo con ello, se han hallado las soluciones acuosas definidas al comienzo, denominadas también en lo sucesivo soluciones acuosas de acuerdo con la invención.

Las soluciones acuosas de acuerdo con la invención contienen

45 (A) en intervalo desde 30 a 60 % en peso de un agente complejante, denominado en lo sucesivo como "agente (A) complejante", seleccionado de entre las sales de metal alcalino de ácido metilglicin diacético y las sales de metal alcalino de ácido glutámico ácido diacético, preferiblemente por lo menos 35 % en peso,

(B) en intervalo de 700 ppm a 7 % en peso, preferiblemente 5.000 ppm a 5 % en peso, incluso más preferiblemente hasta 2,5 % en peso de un polímero, que es seleccionado de poliaminas, donde los átomos de

N están parcial o completamente sustituidos con grupos CH_2COOH , parcial o completamente neutralizados con cationes de metal alcalino, donde dicho polímero es denominado en lo sucesivo también como "polímero (B)",

5 en las que ppm y porcentajes se refieren al total de la respectiva solución acuosa de acuerdo con la invención. En el contexto de la presente invención, las cantidades en ppm se refieren siempre a ppm en peso, a menos que se diga de manera expresa de otro modo.

El agente (A) complejante es seleccionado de sales de metal alcalino de ácido metilglicin diacético y las sales de metal alcalino de ácido glutámico ácido diacético.

10 En el contexto de la presente invención, las sales de metal alcalino de ácido metilglicin diacético son seleccionadas de sales de litio, sales de potasio y preferiblemente sales de sodio de ácido metilglicin diacético. El ácido metilglicin diacético puede estar parcialmente o preferiblemente completamente neutralizado con el respectivo álcali. En una realización preferida, un promedio desde 2,7 a 3 grupos COOH de MGDA es neutralizado con metal alcalino, preferiblemente con sodio. En una realización particularmente preferida, el agente (A) complejante es la sal de trisodio de MGDA.

15 De modo similar, las sales de metal alcalino de ácido glutámico ácido diacético son seleccionadas de sales de litio, sales de potasio y preferiblemente sales de sodio de ácido glutámico ácido diacético. El ácido glutámico ácido diacético puede estar parcial o preferiblemente completamente neutralizado con el respectivo álcali. En una realización preferida, un promedio desde 3,5 a 4 grupos COOH de GLDA está neutralizado con metal alcalino, preferiblemente con sodio. En una realización particularmente preferida, el agente (A) complejante es la sal de tetrasodio de GLDA.

20 En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención contienen en el intervalo desde 30 a 60 % en peso de sal de metal alcalino de MGDA, como agente (A) complejante, preferiblemente 35 a 50 % en peso e incluso más preferiblemente 40 a 45 % en peso. En otra realización muy preferida, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención contienen en el intervalo desde 42 a 48 % en peso de sal de metal alcalino de MGDA como agente (A) complejante.

25 En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención contienen en el intervalo desde 30 a 60 % en peso de sal de metal alcalino de GLDA como agente (A) complejante, preferiblemente 40 a 58 % en peso e incluso más preferiblemente 44 a 50 en peso. El agente (A) complejante puede ser seleccionado de mezclas racémicas de sales de metal alcalino de MGDA o GLDA, y de los enantiómeros puros tales como sales de metal alcalino de L-MGDA, sales de metal alcalino de L-GLDA, sales de metal alcalino de D-MGDA y sales de metal alcalino de D-GLDA, y de mezclas de isómeros enriquecidos en un enantiómero.

30

De cualquier forma, cantidades menores de agente (A) complejante pueden portar un catión diferente al metal alcalino. Así, es posible que cantidades menores, tales como 0,01 a 5 % molar del total de agente (A) complejante porte cationes de metales alcalinotérreos tales como Mg^{2+} o Ca^{2+} , o un catión Fe^{2+} o Fe^{3+} .

35 Las soluciones acuosas de acuerdo con la invención contienen además un polímero, denominado aquí en lo sucesivo como polímero (B), donde la cantidad está en el intervalo desde 700 ppm a 7 % en peso, preferiblemente 1.000 ppm a 5 % en peso, incluso más preferiblemente hasta 2,5 % en peso. El polímero (B) es seleccionado de poliaminas, donde los átomos de N están parcial o completamente sustituidos por grupos CH_2COOH , parcial o completamente neutralizados con cationes de metal alcalino.

40 El término "poliamina" en el contexto con polímero (B) se refiere a polímeros y copolímeros que contienen por lo menos un grupo amino por unidad de repetición. Dicho grupo amino puede ser seleccionado de entre grupos NH_2 , grupos NH y preferiblemente grupos amino terciarios. En polímero (B), se prefieren los grupos amino terciarios puesto que la poliamina básica ha sido convertida en derivados de carboximetilo, y los átomos de N está completamente o preferiblemente parcialmente sustituidos, por ejemplo 50 a 95 % molar, preferiblemente 70 a 90 % molar, sustituidos con grupos CH_2COOH , parcial o completamente neutralizados con cationes de metal. En el

45 contexto de la presente invención, tales polímeros (B) en los cuales más de 95 % molar a 100 % molar de los átomos de N están sustituidos con grupos CH_2COOH , serán considerados completamente sustituidos con grupos CH_2COOH . Los grupos NH_2 de, por ejemplo, polivinilaminas o polialquilenaminas pueden estar sustituidos con uno o dos grupo(s) CH_2COOH por átomo de N, preferiblemente con dos grupos CH_2COOH por átomo de N.

50 En el contexto de la presente invención, los números de grupos CH_2COOH en el polímero (B) divididos por el número total potencial de grupos CH_2COOH , asumiendo un grupo CH_2COOH por grupo NH y los grupos CH_2COOH por grupo NH_2 , será denominado también como "grado de sustitución".

El grado de sustitución puede ser determinado, por ejemplo, determinando los números de amina (valores de amina) del polímero (B) y su respectiva poliamina antes de la conversión al polímero (B) sustituido con CH_2COOH , preferiblemente de acuerdo con ASTM D2074-07.

Son ejemplos de poliaminas, polivinilamina, polialquilenpoliamina y en particular polialquileniminas tales como polipropileniminas y polietilenimina.

5 Dentro del contexto de la presente invención, se entiende preferiblemente que polialquilenpoliaminas indican aquellos polímeros que comprenden por lo menos 6 átomos de nitrógeno y por lo menos cinco unidades alquileo C_2-C_{10} , preferiblemente unidades alquileo C_2-C_3 por molécula, por ejemplo pentaetilenhexamina, y en particular polietileniminas con 6 a 30 unidades etileno por molécula. Dentro del contexto de la presente invención, debe entenderse que las polialquilenpoliaminas indican aquellos materiales poliméricos que son obtenidos mediante homo- o copolimerización de una o más iminas cíclicas, o mediante injerto de un (co)polímero con por lo menos una imina cíclica. Son ejemplos las polivinilaminas injertadas con etilenimina y las poliimidoaminas injertadas con etilenimina.

10 Son polímeros (B) preferidos las polialquileniminas tales como polietileniminas y polipropileniminas, donde se prefieren las polietileniminas. Las polialquileniminas tales como polietileniminas y polipropileniminas pueden ser lineales, esencialmente lineales o ramificadas.

15 En una realización de la presente invención, las polietileniminas son seleccionadas de entre polietileniminas altamente ramificadas. Las polietileniminas altamente ramificadas se caracterizan por su elevado grado de ramificación (DB). El grado de ramificación puede ser determinado, por ejemplo, mediante espectroscopía ^{13}C -RMN, preferiblemente en D_2O , y se define como sigue:

$$DB = D + T/D + T + L$$

con D (dendrítico) correspondiendo a la fracción de grupos amino terciarios, L (lineal) correspondiendo a la fracción de grupos amino secundarios y T (terminal) correspondiendo a la fracción de grupos amino primarios.

20 Dentro del contexto de la presente invención, las polietileniminas altamente ramificadas son polietileniminas con DB en el intervalo de 0,25 a 0,90.

En una realización de la presente invención, la polietilenimina es seleccionada de entre polietileniminas (homopolímeros) altamente ramificadas con un promedio de peso molecular M_w en el intervalo de 600 a 75.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 800 a 25.000 g/mol.

25 En otra realización de la presente invención, las polietileniminas son seleccionadas de entre copolímeros de etilenimina, tales como copolímeros de etilenimina con por lo menos una diamina con dos grupos NH_2 por molécula, diferentes a etilenimina, por ejemplo propilenoimina, o con por lo menos un compuesto con tres grupos NH_2 por molécula, tal como melamina.

30 En una realización de la presente invención, el polímero (B) es seleccionado de entre polietileniminas ramificadas, parcial o completamente sustituidas con grupos CH_2COOH , parcial o completamente neutralizadas con Na^+ .

35 Dentro del contexto de la presente invención, el polímero (B) es usado en forma modificada de manera covalente, y específicamente tal que en total hasta máximo 100 % molar, preferiblemente en total 50 a 98 % molar, de los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios y secundarios del polímero (B) -donde los porcentajes están basados en el total de átomos de N de los grupos amino primarios y secundarios en el polímero (B) -han reaccionado con por lo menos un ácido carboxílico tal como por ejemplo, $Cl-CH_2COOH$, o por lo menos un equivalente de ácido cianhídrico (o una sal del mismo) y un equivalente de formaldehído. Dentro del contexto del presente documento, dicha reacción (modificación) puede ser así, por ejemplo, una introducción de grupo alquilo. Con máxima preferencia, hasta máximo 100 % molar, preferiblemente en total 50 a 99 % molar, de los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios y secundarios del polímero (B) han reaccionado con formaldehído y ácido cianhídrico (o una sal del mismo), por ejemplo por la vía de una síntesis de Strecker. Generalmente, los átomos terciarios de nitrógeno de polialquilenimina que pueden formar la base del polímero (B) no portan un grupo CH_2COOH .

45 El polímero (B) puede, por ejemplo, tener un promedio de peso molecular (M_n) de por lo menos 500 g/mol; preferiblemente, el promedio de peso molecular del polímero (B) está en el intervalo de 500 a 1.000.000 g/mol, de modo particular preferiblemente 800 a 50.000 g/mol, determinada determinación de los números de amina (valores de amina), por ejemplo de acuerdo con ASTM D2074-07, de la respectiva poliamina antes y después de la introducción de grupo alquilo y cálculo del respectivo número de grupos CH_2COOH . El peso molecular se refiere a la respectiva sal de sodio.

50 En soluciones acuosas de acuerdo con la invención, los grupos CH_2COOH de polímero (B) están parcial o completamente neutralizados con cationes de metal alcalino. Los grupos $COOH$ no neutralizados pueden ser, por ejemplo, el ácido libre. Se prefiere que 90 a 100 % molar de los grupos CH_2COOH del polímero (B) estén en forma neutralizada.

Se prefiere que los grupos CH₂COOH neutralizados del polímero (B) estén neutralizados con el mismo metal alcalino que el agente (A) complejante.

Los grupos CH₂COOH de polímero (B) pueden estar neutralizados parcial o completamente con cualquier tipo de cationes de metal alcalino, preferiblemente con K⁺ y de modo particular preferiblemente con Na⁺.

5 En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención tienen un valor de pH en el intervalo desde 9 a 14, preferiblemente desde 9,5 a 12.

10 En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la presente invención pueden contener por lo menos una base inorgánica, por ejemplo hidróxido de potasio o preferiblemente hidróxido de sodio. Se prefiere una cantidad de 0,1 a 20 % molar de base inorgánica, respecto a total de grupos COOH en el agente (A) complejante y polímero (B).

Además, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención contienen agua.

En una realización de la presente invención, en soluciones acuosas de acuerdo con la invención, el balance de agente (A) complejante y polímero (B), y, opcionalmente, base inorgánica, es agua.

15 En otras realizaciones, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención pueden contener uno o más líquidos o sólidos diferentes al agente (A) complejante y polímero (B) y agua.

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

(C) en el intervalo desde 1 a 25 % en peso, preferiblemente 3 a 15 % en peso de por lo menos una sal de por lo menos un ácido orgánico, denominado aquí en lo sucesivo como sal (C).

20 En el contexto de la presente invención, la sal (C) es seleccionada de entre las sales de ácidos mono- y dicarboxílicos. Además, la sal (C) es diferente del agente (A) complejante y del polímero (B).

En una realización preferida de la presente invención, la sal (C) es seleccionada de entre sales de metales alcalinos de ácido acético, ácido tartárico, ácido láctico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido málico.

25 Son ejemplos preferidos de sal (C) acetato de potasio y acetato de sodio, y combinaciones de acetato de potasio y acetato de sodio.

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

(D) por lo menos un polietilén glicol con promedio de peso molecular M_n en el intervalo desde 400 a 10.000 g/mol, preferiblemente 600 a 6.000 g/mol, denominado aquí en lo sucesivo también como "polietilén glicol (D)".

30 En una realización de la presente invención, el polietilén glicol (D) puede estar bloqueado, es decir convertido en un poliéter, por ejemplo con un grupo metilo por molécula. En otra realización, el polietilén glicol (D) 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 desde 1 a 20 % en peso, preferiblemente 5 a 15 % en peso de polietilén glicol (D).

35 El promedio de peso molecular M_n de polietilén glicol (D) puede ser determinado, por ejemplo, determinando el número de hidroxilo, preferiblemente de acuerdo con DIN 53240-1:2012-07.

En otras realizaciones de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención no contienen polietilén glicol (D).

40 En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la presente invención no contienen ningún tensioactivo. En el contexto de la presente invención, "no contiene ningún tensioactivo" indicará que el contenido total de tensioactivos está por debajo de 0,1 % en peso de la respectiva solución acuosa.

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

45 En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la invención pueden tener una viscosidad dinámica en el intervalo desde 55 a 500 mPa·s, preferiblemente hasta 100 mPa·s, determinada de acuerdo con 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 de acuerdo con Hazen en el intervalo de 15 a 400, preferiblemente a 360, determinado de acuerdo con DIN EN 1557:1997-03 a 25°C.

5 En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas de acuerdo con la presente invención tienen un contenido total de sólidos en el intervalo desde 30,01 a 65 % en peso.

Las soluciones acuosas de acuerdo con la invención exhiben una tendencia extremadamente baja a presentar sólidos precipitados de agente (A) complejante u otros sólidos. Por ello, pueden ser almacenadas y transportadas en tuberías y/o contenedores sin ningún residuo, incluso a temperaturas cercanas al punto de congelación de la respectiva solución acuosa de acuerdo con la invención.

10 Otro aspecto de la presente invención es así el uso de las soluciones acuosas de acuerdo con la invención para el transporte en una tubería o un contenedor. El transporte en una tubería o contenedor, en el contexto de la presente invención preferiblemente no se refiere a partes de la planta en la cual el agente (A) complejante está siendo manufacturado, ni se refiere a edificios de almacenamiento que forman parte de la respectiva planta de producción en la cual el agente (A) complejante ha sido manufacturado. Los contenedores pueden, por ejemplo, ser seleccionados de tanques, botellas, carros, contenedores de carretera, y vagones tanque. Las tuberías pueden tener cualquier diámetro, por ejemplo en el intervalo desde 5 cm a 1 m, y pueden ser hechas de cualquier material que sea estable a la solución alcalina de agente (A) complejante. El transporte en tuberías puede incluir también bombas que forman parte del sistema total de transporte.

20 Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento de fabricación de las soluciones acuosas de acuerdo con la invención, donde dicho procedimiento es denominado también como el procedimiento de la invención. El procedimiento de la invención comprende el paso de combinar una solución acuosa de agente (A) complejante con polímero (B), donde dicho polímero (B) es aplicado como sólido o en solución acuosa.

25 En una realización, dicho paso de combinación puede ser seguido por el retiro del exceso de agua. El agua será retirada como medida en el procedimiento de la invención en particular en tales realizaciones cuando la solución acuosa de agente (A) complejante tiene una concentración inferior a 40 % en peso, en particular inferior a 35 % en peso.

30 En una realización de la presente invención, la combinación de solución acuosa de agente (A) complejante con polímero (B) puede ser ejecutada a una temperatura en el intervalo desde 30 a 85°C, preferiblemente 25 a 50°C. En otra realización de la presente invención, la solución acuosa de agente (A) complejante puede ser combinada con polímero (B) a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada, por ejemplo en el intervalo desde 21 a 29°C.

El procedimiento de la invención puede ser ejecutado a cualquier presión, por ejemplo a una presión en el intervalo desde 50 kPa a 2.500 kPa. Se prefiere la presión normal.

35 El procedimiento de la invención puede ser ejecutado en cualquier tipo de recipiente, por ejemplo en un tanque reactor agitado o en una tubería con medios para la dosificación de polímero (B), o en un vaso, frasco o botella.

El retiro de agua puede ser logrado, por ejemplo, con la ayuda de membranas o por evaporación. La evaporación del agua puede ser ejecutada destilando el agua, con o sin agitación, a temperatura en el intervalo desde 20 a 65°C.

La invención es ilustrada adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de trabajo.

40 **Ejemplos de trabajo**

Los porcentajes se refieren a % en peso, a menos que se denote expresamente de otro modo.

Se usan las siguientes sustancias:

45 Agente (A.1) complejante: sal de trisodio de MGDA, suministrada como solución acuosa al 45 % en peso, valor de pH: 13, o como polvo, valor de pH de la respectiva solución acuosa al 1 % en peso: 13, humedad residual: 15 % en peso

50 Polímero (B.1): polietilenimina, átomos de N que tiene grupos alquilo con grupos CH₂COOH, grado de sustitución: 80.0 % molar, grupos COOH completamente neutralizados con NaOH, ramificado. M_n: 50.000 g/mol, determinado por determinación de los números amina de polímero (B.1) y de su respectiva polietilenimina, cada uno determinado de acuerdo con ASTM D2074-07, edición de 2007, y cálculo del respectivo número de grupos CH₂COOH. El peso molecular se refiere a la respectiva sal de sodio, donde todos los grupos están neutralizados. El polímero (B.1) fue aplicado como solución acuosa al 40 % en peso.

Sal (C.1): acetato de sodio, sólido

I. Manufactura de las soluciones acuosas con elevadas concentraciones de MGDA de acuerdo con la invención

I.1 Manufactura de una solución acuosa que contiene (A.1), (B.1) y (C.1)

5 Se cargó una botella de vidrio de 25 ml con tapón plástico, con 11,8 g de (A.1) como polvo, valor de pH: 13, humedad residual: 15 % en peso, 2 g de (C.1) y 11,2 g de agua desmineralizada. Se calentó a 85°C la pasta así obtenida, en un baño de agua hasta que se obtuvo una solución clara. Bajo repetida agitación a 85°C, a dicha solución se añadieron 1,56 g de una solución acuosa al 40 % en peso de (B.1). La solución acuosa resultante tenía un contenido total de sólidos de 47,6 % en peso. Se dejó enfriar a temperatura ambiente. Dicha solución clara no mostró ningún signo de cristalización o precipitación de MGDA incluso después de 30 días a 20°C.

10 I.2 Manufactura de una solución acuosa que contiene (A.1), (B.1) y (C.1)

15 Se cargó una botella de vidrio de 25 ml con tapón plástico, con 13,24 g de (A.1) como polvo, valor de pH: 13, humedad residual: 15 % en peso, 0,63 g de (C.1) y 11,1 g de agua desmineralizada. Se calentó a 85°C la pasta así obtenida, en un baño de agua hasta que se obtuvo una solución clara. Bajo repetida agitación a 85°C, a dicha solución se añadieron 0,06 g de una solución acuosa al 40 % en peso de (B.1). Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente la solución resultante. Dicha solución clara no mostró ningún signo de cristalización o precipitación de MGDA incluso después de 30 días a 20°C.

I.3 Manufactura de una solución acuosa que contiene (A.1), (B.1) y (C.1)

20 Se cargó una botella de vidrio de 25 ml con tapón plástico, con 12,5 g de (A.1) como polvo, valor de pH: 13, humedad residual: 15 % en peso, 10,16 g de agua desmineralizada y 2,34 g de una solución al 40 % en peso de (B.1). Se calentó a 85°C la pasta así obtenida, en un baño de agua hasta que se obtuvo una solución clara. Se ajustó el valor del pH a 10 con ácido acético glacial. Luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente la solución así obtenida. Bajo repetida agitación a 85°C, a 21,25 g de dicha solución se añadieron 3,75 g de (C.1). Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente la solución clara resultante. Dicha solución clara no mostró ningún signo de cristalización o precipitación de MGDA incluso después de 30 días a 20°C

25

REIVINDICACIONES

1. Solución acuosa que comprende

(A) en el intervalo de 30 a 60 % en peso de un agente complejante, seleccionado de entre sales de metal alcalino de ácido metilglicín diacético y las sales de metal alcalino de ácido glutámico ácido diacético,
- 5 (B) en intervalo desde 700 ppm a 7 % en peso de un polímero que es seleccionado de poliaminas, en el que los átomos de N están parcial o completamente sustituidos con grupos CH_2COOH , parcial o completamente neutralizados con cationes de metal alcalino, donde ppm y porcentajes se refieren al total de la respectiva solución acuosa.
- 10 2. Las soluciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 1, en las que las poliaminas (B) son seleccionadas de entre polialquilimininas y polivinilaminas, parcial o completamente sustituidas con grupos CH_2COOH , parcial o completamente neutralizadas con cationes de metal alcalino.
3. Las soluciones acuosas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en las que las poliaminas (B) son seleccionadas de entre polietilenimininas, parcial o completamente sustituidas con grupos CH_2COOH , parcial o completamente neutralizadas con Na^+ .
- 15 4. Las soluciones acuosas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tienen un valor de pH en el intervalo de 9 a 14.
5. Las soluciones acuosas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las que el grado de sustitución del polímero (B) está en el intervalo de 70 a 90 % molar, basado en el total de átomos de N en el polímero (B).
- 20 6. Las soluciones acuosas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además (C) en el intervalo de 1 a 25 % en peso, de por lo menos una sal de un ácido orgánico.
7. Las soluciones acuosas de acuerdo con la reivindicación 6, en las que (C) es seleccionado de sales de metal alcalino de ácido acético, ácido tartárico, ácido láctico, ácido maleico, ácido fumárico, y ácido málico.
- 25 8. Las soluciones acuosas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además (D) por lo menos un polietilén glicol con un promedio de peso molecular M_n en el intervalo de 400 a 10.000 g/mol.
9. Las soluciones acuosas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las que el polímero (B) es seleccionado de polietilenimininas ramificadas, parcial o completamente sustituidas con grupos CH_2COOH , parcial o completamente neutralizadas con Na^+ .
- 30 10. Procedimiento de fabricación de una solución acuosa de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, que comprende el paso de combinar una solución acuosa de agente (A) complejante con polímero (B).
11. Uso de las soluciones acuosas de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 9 para transporte en una tubería o un contenedor.