

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 717**

51 Int. Cl.:

C11D 3/33 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.07.2005 PCT/GB2005/002618**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2006 WO06003434**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2005 E 05757643 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 1763573**

54 Título: **Material particulado**

30 Prioridad:

02.07.2004 GB 0414826

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

22.01.2018

73 Titular/es:

**RECKITT BENCKISER FINISH B.V. (100.0%)
Siriusdreef 14
2132 WT Hoofddorp, NL**

72 Inventor/es:

**ENKEL, THOMAS;
NEDIC, MLADEN y
PREUSCHEN, JUDITE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 650 717 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

Material particulado

La invención se refiere a material particulado que comprende ácido metilglicinadiacético y un recubrimiento con un material de recubrimiento que exhibe un pH mayor de o igual a 7 en un medio acuoso.

5 Los detergentes para el hogar son utilizados ampliamente en muchas aplicaciones que incluyen el cuidado de lavandería y para limpiar superficies duras, tales como en lavaplatos automático. Los detergentes están comúnmente disponibles en muchos formatos de productos, que incluyen líquidos, polvos y sólidos.

Se reconoce que un detergente común para el hogar está hecho usualmente de un numero de diferentes componentes. Un componente que está típicamente presente en un detergente de lavandería /lavadora de platos automática es una sustancia de soporte.

10 La sustancia de soporte se utiliza como un agente quelante para ayudar a la remoción/captura de iones metálicos en solución. Con su uso los depósitos de sedimentos basados en iones metálicos (tales como cal) dentro de las máquinas lavadoras automáticas se reducen y se mejora el procedimiento de limpieza (ciertas manchas incorporan un componente de ion metálico, por ejemplo, tal como las manchas de té que comprenden un complejo de calcio/tanino).

15 En el pasado y hasta recientemente, se han utilizado sustancias de soporte basados en fosfato. Estas tienen la ventaja de ser poco costosas, compatibles con otros componentes detergentes (tanto en formulaciones de detergentes sólidos como líquidos) y máquinas de lavado, y ampliamente disponibles. Sin embargo, un problema con el uso de sustancias de soporte basadas en fosfato es aquel de la polución ambiental: Los excesos de fosfatos en las corrientes de agua están relacionados con efectos ambientales perjudiciales tales como la eutrofización y el exceso de crecimiento de algas, que conducen a otros temas tales como la reducción en las poblaciones de peces.

20 Por lo tanto, se ha legislado sobre el uso de fosfatos en ciertas jurisdicciones y se está legislando en contra en otras jurisdicciones.

Por lo tanto, subsiste la necesidad de agentes de sustancia de soporte/quelantes alternativos.

25 Una posible alternativa es utilizar una sal de ácido carboxílico polifuncional tal como citrato. Sin embargo, mientras que las sales tales como las de citrato son ambientalmente más aceptables, la actividad del citrato como una sustancia de soporte no es tan alta como la del fosfato. Esto es particularmente notorio a temperaturas de lavado mayores tales como aquellas que se experimentan en una lavadora de platos automático (> 50 °C).

30 Otras sustancias de soporte basadas en aminocarboxilatos, han sido consideradas, tales como el MGDA. Las composiciones detergentes que comprenden MGDA son conocidas de los documentos EP 882786 A1 y GB 2311536 A.

35 El documento EP 999264 A1 divulga una composición detergente en polvo que comprende una sal de ácido aminocarboxílico. El MGDA, aunque es un agente quelante extremadamente capaz tiene desventajas asociadas conectadas con su inherente higroscopicidad. Como resultado, el MGDA está solo comúnmente disponible en forma líquida. Si se utiliza en forma sólida como MGDA en polvo, conduce a una aglomeración excesiva de la formulación en polvo producida por la toma masiva de agua. De manera similar, cualesquiera de otras formas sólidas mayores sufren de una pobre estabilidad física y química originada por la toma de agua.

40 Se han intentado recubrir las partículas de MGDA para manejar este tema. Las partículas de MGDA se han recubierto con un policarboxilato (como se describió en el documento DE-A-19937345) para evitar la toma excesiva de agua. Sin embargo, se ha encontrado que mientras el uso de este polímero ha podido manejar el tema de la higroscopicidad, el uso del polímero de policarboxilato, un polímero que es usualmente de naturaleza ácida redujo el pH y la formulación que contiene MGDA/licores de lavado que contienen el mismo a un nivel inaceptable para ciertos usos (por ejemplo, tales como el lavado de platos automático). Adicionalmente, el procesamiento adicional de las partículas de MGDA recubiertas con policarboxilato se ha impedido debido a la alta dureza del recubrimiento de

45 policarboxilato.

Es un objeto de la presente invención obviar/ mitigar los problemas subrayados anteriormente.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se suministra una composición detergente que comprende un material particulado que contienen MGDA en el que el material particulado está parcialmente recubierto con un recubrimiento de un material soluble/dispersable en agua que tiene un punto de fusión de menos de 100 °C, en el que el material de recubrimiento exhibe un pH mayor o igual a 7 en un medio acuoso.

50 Ya que el recubrimiento es no ácido, el recubrimiento del material particulado que contienen MGDA no limita el material particulado de uso en cualquiera de las aplicaciones de detergentes particulares: el material particulado MGDA recubierto puede aún ser utilizado en formulaciones detergentes para lavadoras de platos automática.

5 Con el uso de un recubrimiento se ha encontrado que se pueden manejar los problemas de higroscopicidad asociados con el MGDA. Así, el MGDA se puede incorporar en una formulación detergente para uso como una sustancia de soporte sin que conduzca a los temas causados por la toma de agua. Así los productos detergentes hechos utilizando este material particulado se ha encontrado que exhiben suficiente estabilidad al almacenamiento y, para los polvos, una buena vertibilidad/fluidez después de un almacenamiento prolongado.

10 Preferiblemente, el material de recubrimiento soluble/dispersable en agua tiene un punto de fusión menor de 80°C. (De manera general, el punto de fusión es mayor que la temperatura ambiente para asegurar la integridad del recubrimiento). Con tal punto de fusión, se ha encontrado que los materiales en partícula de MGDA recubiertos pueden ser fácilmente procesados en, por ejemplo, cuerpos detergentes mayores (por ejemplo, tales como tabletas) sin originar excesiva abrasión al equipo de procesamiento.

De manera general, la proporción en peso del material de recubrimiento soluble/dispersable en agua al MGDA está en el intervalo de 3:1 (es decir, 75 % en peso de material de recubrimiento soluble/dispersable en agua y 25 % en peso de MGDA) a 1:19 (es decir, 5 % en peso de material de recubrimiento soluble/dispersable en agua y 95 % en peso de MGDA).

15 Los tipos adecuados de material de recubrimiento soluble/dispersable en agua pueden incluir polímeros solubles/dispersables en agua y tensoactivos.

20 Cuando el tensoactivo está presente se prefiere que el tensoactivo sea no iónico. Los ejemplos preferidos de tensoactivos no iónicos incluyen alcoholes alcoxilados (especialmente etoxilados) con preferiblemente 8 a 18 átomos de carbono y en promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol. Los Alcoholes etoxilados con cadenas de alquilo lineales, por ejemplo, de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, de cacao, palma, sebo, o aceites oleicos, con un promedio de 2 a 8 EO por mol de alcohol se prefieren. Así, los alcoholes etoxilados preferidos incluyen, por ejemplo, alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO, 4 EO o 7 EO, alcoholes C₉₋₁₁ con 7 EO, alcoholes C₁₃₋₁₅ con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, alcoholes C₁₂₋₁₈ con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcoholes C₁₂₋₁₄ con 3 EO y alcoholes C₁₂₋₁₄ con 7 EO. Se apreciará que el grado de etoxilación indicado representa valores promedio estadísticos, que pueden ser un número completo o fracción.

Los alcoholes grasos con más de 12 EO se pueden utilizar como un tensoactivo no iónico. Los ejemplos incluyen alcoholes grasos de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO.

30 Los compuestos tensoactivos no iónicos, que contienen grupos de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) son adecuados para uso en la presente invención. Se pueden utilizar copolímeros de bloques con bloques de EO/PO, copolímeros de EO-PO y copolímeros de EO y PO mezclados.

35 También son adecuados los alquilglicósidos de la fórmula general RO (G) x, en la cual R es una cadena de alquilo primaria o metilo ramificada, con preferiblemente 8 a 22 y más preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono y donde G es un carbohidrato con 5 o 6 átomos de carbono, preferiblemente glucosa. El grado x de oligomerización, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, está preferiblemente entre 1 y 10 y más preferiblemente entre 1,2 y 1,4.

Un grupo adicional de tensoactivos no iónicos preferidos son ésteres de alquilo de ácido graso alcoxilado (preferiblemente etoxilado), particularmente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, especialmente los ésteres de metilo de ácido graso.

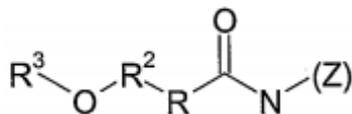
40 También los óxidos de amina, por ejemplo, N-sebo-N, N-dihidroxi-etilaminóxido, y los alcanolamida de ácido graso equivalentes de las mismas pueden ser adecuadas.

Los tensoactivos no iónicos adicionalmente adecuados son las amidas de ácido graso polihidroxi de fórmula (I):



45 en la cual RC = O es un radical acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R¹ es hidrógeno, un grupo alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y (Z) es una cadena de alquilo polihidroxi lineal o ramificada con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo

Los compuestos de fórmula (II) también pertenecen al grupo de las amidas de ácido graso polihidroxi.



(II),

5 en la cual R es un grupo alquilo/alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R² es un residuo alquilo lineal, ramificado o cíclico o un residuo arilo con 2 a 8 átomos de carbono y R³ es un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico o un grupo arilo o un residuo de oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, siendo los grupos alquilo C₁₋₄ o fenilo preferidos y (Z) es un grupo polihidroxialquilo lineal, cuya cadena de alquilo está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o alternativamente alcoxilada, preferiblemente etoxilada o propoxilada.

10 Un ejemplo preferido de un tensoactivo no iónico adecuado que cumple con los parámetros de punto de fusión anteriores es un mono-hidroxi-alcanol o alquilfenol etoxilado con 6 a 20 átomos de carbono con preferiblemente al menos 12 moles, particularmente preferiblemente al menos 15 moles, en particular al menos 20 moles, óxido de etileno por alcohol/alquilfenol. Un tensoactivo no iónico particularmente preferido es un alcohol graso de cadena recta con 16 a 20 átomos de carbono con al menos 12 moles, preferiblemente al menos 15 moles y en particular al menos 20 moles, de óxido de etileno por mol de alcohol.

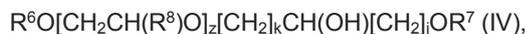
15 Ejemplos preferidos de tensoactivos no iónicos propoxilados incluyen mono-hidroxi-alcanoles/alquilfenoles con unidades de copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno. El alcohol y/o alquilfenol parte de tal tensoactivo no iónico comprende preferiblemente más de 30 % en peso, particularmente más de 50 % en peso y más preferiblemente más de 70 % en peso de la masa molecular de la molécula.

Un tensoactivo no iónico preferido adicional es de fórmula (III):



20 En el cual R⁴ es un grupo hidrocarburo alifático lineal o ramificado con 4 a 18 átomos de carbono o mezclas de los mismos, R⁵ es un grupo hidrocarburo lineal o ramificado con 2 a 26 átomos de carbono o mezclas de los mismos, x tiene un valor de 0,5 a 1,5 y Y tiene un valor de al menos 15.

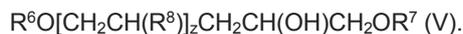
Un tensoactivo no iónico aún preferido es de fórmula (IV):



25 En el cual R⁶ y R⁷ son grupos de hidrocarburos lineales/ramificados, saturados/insaturados, alifáticos o aromáticos con 1 a 30 átomos de carbono, R⁸ es hidrógeno o metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, 2-butilo o 2-metil-2-butilo, z es de 1 a 30, k y j son de 1 a 12, preferiblemente de 1 a 5.

30 Si z es ≥ 2, cada R⁸ puede ser igual o diferente. Por ejemplo, si z es 3, R⁸ se puede seleccionar, con el fin de formar unidades de óxido de etileno (R⁸ = H) u óxido de propileno (R⁸ = CH₃), que pueden ser adyacentes o en orden variante, por ejemplo (EO) (PO) (EO), (EO) (EO) (PO), (EO) (EO) (EO), (PO) (EO) (PO), (PO) (PO) (EO) y (PO) (PO) (PO). R⁸ es más particularmente hidrógeno, metilo o etilo preferencial. Los valores más preferidos para z descansan en el intervalo de 1 a 20, por ejemplo, 6 a 15. R⁶ y R⁷ preferiblemente tienen 6 a 22 átomos de carbono, siendo 8 a 18 átomos de carbono particularmente preferidos.

Se prefiere que k = 1 y j = 1, de tal manera que la fórmula (IV) se convierta en la fórmula (V):



35 R⁶, R⁷ y R⁸ son como en la Fórmula (IV) y z es de 1 a 30, particularmente de 1 a 20 y más particularmente de 6 a 18. Especialmente preferidos son los tensoactivos donde R⁶ y R⁷ tienen hasta 14 átomos de carbono, R⁸ es hidrógeno y z es de 6 a 15.

40 Los ejemplos más preferidos de tensoactivos incluyen aquellos tensoactivos basados en alcohol graso C₁₆₋₁₈ con un grado de etoxilación promedio de 25 (por ejemplo, tal como Lutensol AT25 (BASF) y Volpo CS25 - (Croda)). Los ejemplos preferidos de polímeros incluyen derivados de poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona (PVP), polialquilenglicol y derivados de los mismos.

45 Ya que estos compuestos son comúnmente utilizados como agentes aglutinantes para los cuerpos de detergentes, tales como tabletas, estos compuestos también se pueden utilizar para suministrar esta función secundaria (más la función de tensoactivo para los materiales que recubren el tensoactivo) así como también asegurar la baja toma de agua del MGDA.

ES 2 650 717 T3

Adicionalmente, se ha encontrado que estos compuestos son ventajosos como ayudas de procesamiento en la formación de cuerpos detergentes, por ejemplo, en; procesos de moldeo por inyección, procesos de extrusión, procesos de fundido/vertido o fundido/prensado.

5 Más preferiblemente, el material de recubrimiento es polietilenglicol que tiene un peso molecular de 500 a 30000, más preferiblemente de 1000 a 5000 y más preferiblemente de 1200 a 2000. Los ejemplos preferidos de polietilenglicol incluyen 1500 y 20000.

El material particulado de MGDA puede además incorporar materiales auxiliares, como aditivos o rellenos de detergentes usuales.

10 El material particulado se forma preferiblemente en un procedimiento que comprende mezclar una solución de MGDA con una solución del material de recubrimiento seguido por el secado de esta solución. Alternativamente, el MGDA y el material de recubrimiento pueden mezclarse juntos antes de ser solvatados. Ejemplos preferidos de solventes incluyen agua, alcohol (por ejemplo, etanol) y mezclas de los mismos. Un proceso de secado preferido involucra secado por rociado de la solución de MGDA con el material de recubrimiento.

15 La composición detergente puede comprender un polvo, un gel no acuoso, un cuerpo particulado comprimido, un cuerpo moldeado por inyección o un cuerpo extruido. La composición puede además incorporar materiales auxiliares, como los aditivos o rellenos de detergentes usuales, por ejemplo, uno o más de los siguientes agentes; blanqueadores, agente de inhibición de la corrosión, fragancias, sustancias adyuvantes, tensoactivos, agentes aglutinantes, tintes, agente modificador de la acidez, ayudas de dispersión, enzimas o preservantes.

20 La composición es preferiblemente para uso en un proceso de lavado automático, por ejemplo, tal como en una lavadora de platos automática/lavadora de ropa automática. Así de acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se suministra el uso de una composición detergente que comprende un material en partícula que contiene MGDA en el que el material en partícula está al menos parcialmente recubierto con un recubrimiento de un material soluble/dispersable en agua, en el que el material de recubrimiento exhibe un pH mayor de o igual a 7 en un medio acuoso, en un proceso de lavado de platos automático o en un proceso de lavandería.

25 La invención se describe ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1: Medición de la toma de humedad

El material particulado de MGDA que tiene un recubrimiento parcial de PEG 1500 (preparado mediante mezclas) se preparó de acuerdo con la tabla de adelante. Estos materiales particulados se agregaron a una formulación detergente en polvo de tal manera que el material particulado comprendía 50 % en peso de la formulación.

30 La formulación fue pesada y luego almacenada bajo condiciones controladas (ver Tabla) y luego se volvió a pesar. Se evaluó el incremento del peso. Los resultados se muestran en la tabla siguiente

Formulación	Incremento en peso (%) después de 24h a 45°C/75 % de HR	Incremento en (%) Después de 1 semana a 25°C/50 % de HR
MGDA secado	80	7,0
MGDA: Recubrimiento PEG 1500 (50:50)	52	0,2
MGDA: Recubrimiento PEG 1500 (66:33)	59	2,7
MGDA: Recubrimiento PEG 1500 (75:25)	60	2,7
MGDA: Recubrimiento PEG 1500 (80:20)	68	2,7

Todos los materiales particulados de MGDA exhiben higroscopicidad extremadamente baja.

Ejemplo 2: Medición del pH

El pH del material en partícula de MGDA en solución acuosa al 1 % del Ejemplo 1 se midió con un pH-metro convencional.

- 5 En cada caso, se encontró que el pH estaba por encima de 10. El pH de estas formulaciones es adecuado para la incorporación en un detergente de lavado automático, tales como detergentes para lavado de platos automático.

Esta comparación es favorable para los materiales particulados de MGDA que están recubiertos con un policarboxilato tal como Sokolan PA 30 que exhibe mucho menor pH (pH menor de 10) y para un recubrimiento de 50 % un pH menor de 8.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de preparación de una composición detergente que comprende un material particulado que contienen MGDA en el que el material particulado está al menos parcialmente recubierto con un recubrimiento de un material soluble/dispersable en agua que tiene un punto de fusión de menos de 100°C, el material de recubrimiento exhibe un pH mayor de o igual a 7 en un medio acuoso, comprendiendo el material de recubrimiento un polímero soluble/dispersable en agua y/un tensoactivo en el que el recubrimiento se aplica y el MGDA recubierto se incorpora en la formulación detergente.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de recubrimiento soluble/dispersable en agua tiene un punto de fusión de menos de 80°C.
- 10 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la proporción en peso del material de recubrimiento soluble/dispersable en agua respecto al MGDA está en el intervalo de 3: 1 a 1: 19.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tensoactivo está basado en alcohol graso C₁₆₋₁₈ con un grado de etoxilación promedio de 25.
- 15 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero comprende un derivado de poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona (PVP), polialquilenglicol y/o un derivado de los mismos.
6. Un procedimiento de acuerdo a la reivindicación 1 o 5, en el que el material de recubrimiento es polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1500 o 20000.
- 20 7. Un procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición comprende un polvo, un gel no acuoso, un cuerpo particulado comprimido, un cuerpo moldeado por inyección o un cuerpo extrudido.
8. El uso de una composición preparada de acuerdo con el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en un procedimiento de lavado de platos automático o procedimiento de lavandería.