

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 230**

51 Int. Cl.:

**C07F 9/09** (2006.01)

**C08J 5/00** (2006.01)

**G02B 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2014 E 14155343 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2778170**

54 Título: **Fosfatos, su producción y empleo**

30 Prioridad:

**15.03.2013 DE 102013204605**

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

**14.03.2018**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**TROSIN, ANNIKA;  
KRUCZEK, SABINA;  
SCHUBERT, FRANK;  
BRÖTZMANN, ANDRE;  
FAVRESSE, PHILIPPE y  
PEGGAU, JOERG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 659 230 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**

Fosfatos, su producción y empleo

Campo de la invención

5 Son objeto de la invención fosfatos de alcoholes alquílicos modificados con poliéter, su producción y un empleo de fosfatos de alcoholes alquílicos modificados con poliéter para la generación de brillo en una superficie.

Estado de la técnica

10 Los aditivos de abrillantamiento para formulaciones de limpieza para superficies duras se basan en aditivos de polímero ceráceo/acrílico, que no favorecen una limpieza. Tal combinación deja una película sólida, que desgasta la superficie por una parte, y puede llevar a diferente esfuerzo mecánico en vías de paso visibles por otra parte. Las superficies irregulares se alisan de este modo, y se genera un brillo, pero también se modifica visiblemente la superficie en sus propiedades. Por lo tanto, en la mayor parte de los casos, las superficies rectas tratadas de este modo, mateadas, o bien estructuradas, parecen esmaltadas y no renovadas ni nuevas. El documento JP46009923B da a conocer compuestos para la generación de brillo en su superficie. El documento EP0940406 describe fosfatos,

15 a) que son obtenibles mediante reacción de un oligo- o poli(alquil)estireno  $\omega$ -hidroxifuncional con un óxido de alquileo para dar un copolímero de poli(alquil)estireno-bloque(b)-óxido de polialquileo y subsiguiente transformación en los correspondientes fosfatos con un compuesto de fósforo que forma fosfatos, haciéndose reaccionar hasta un 100 % de los grupos hidroxilo terminales de este copolímero de poli(alquil)estireno-bloque(b)-óxido de polialquileo para dar grupos fosfato, y esterificándose los átomos de fósforo, dependiendo de las condiciones estequiométricas seleccionadas, una y/o dos veces, y

20 b) basados en copolímeros de óxido de poliestireno-bloque(b)-óxido de polialquileo, que son obtenibles partiendo de un alcohol inicial monofuncional mediante adición secuencial de óxido de estireno y un óxido de alquileo según orden y longitud de cadena deseados de los segmentos aislados, y seguidamente se hacen reaccionar para dar los correspondientes fosfatos, del modo descrito en a), así como su empleo como agentes dispersantes para pigmentos y cargas.

25 El documento EP1167452 describe el empleo de fosfatos especiales, que se basan en copolímeros de bloque de poliestireno (b)-óxido de polialquileo, como emulsionantes y agentes dispersantes para pigmentos y cargas.

Era tarea de la invención poner a dispersión aditivos de abrillantamiento que desarrollaran su acción en baja concentración en una formulación de limpieza.

Descripción de la invención

30 Sorprendentemente se descubrió que los fosfatos descritos a continuación pueden resolver el problema planteado en la invención.

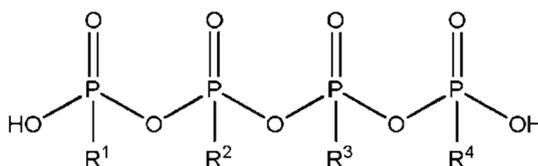
Por lo tanto, son objeto de la invención fosfatos como los descritos en la reivindicación 1. Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de los fosfatos según la invención. Aún es desventajoso el empleo de fosfatos de alcoholes alquílicos modificados con poliéter para la generación de brillo en una superficie.

35 Una ventaja de la invención consiste en que los fosfatos, ya en bajas concentraciones, ocasionan un efecto de abrillantamiento. Otra ventaja de la invención consiste en que los fosfatos no dejan efecto engrasante, o bien irisante, en la superficie. Otra ventaja de la invención consiste en que los fosfatos se pueden emplear en agua dura. Otra ventaja de la invención consiste en que los fosfatos reducen la formación de manchas en superficies durante el secado de formulaciones. Otra ventaja de la invención consiste en que los fosfatos presentan una estabilidad muy elevada en formulaciones acuosas, en especial tensioactivas. Una ventaja adicional de la invención consiste en que los fosfatos se pueden incorporar muy convenientemente en formulaciones acuosas, sin influir decisivamente sobre propiedades ventajosas de las formulaciones acuosas.

45 Los fosfatos según la invención, así como formulaciones que contienen los fosfatos según la invención, se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención se deba limitar a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores (intervalos) o compuestos individuales. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido

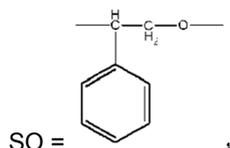
- 5 pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención. Si en el ámbito de la presente invención se describen compuestos, como por ejemplo poliéter, que pueden presentar diferentes unidades, éstos se pueden presentar distribuidos estadísticamente (oligómero estadístico) u ordenados (oligómero en bloques) en estos compuestos. Los datos respecto al número de unidades en tales compuestos se deben entender como valor medio, calculado sobre todos los compuestos correspondientes. Todos los porcentajes indicados (%), si no se indica lo contrario, son porcentajes en masa.

Por consiguiente, en el presente documento se reivindican fosfatos de la fórmula general 1 o sus sales



Fórmula general 1

- 10 con  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , iguales o diferentes, seleccionados a partir de  $R-O-(SO)_a-(EO)_b-(PO)_c-(BO)_d-$  y OH, con



EO =  $-CH_2-CH_2-O-$ ,

PO =  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$  y

BO =  $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-O-$  y

- 15 con la condición de que al menos uno, preferentemente al menos 2, en especial 3, de modo especialmente preferente 4 de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  sean diferentes a OH,

siendo

a = 2,2 a 10, preferentemente 2,5 a 7, de modo especialmente preferente 3 a 5,

b = 3 a 20, preferentemente 4 a 15, de modo especialmente preferente 8 a 12,

- 20 c = 0 a 10, en especial 0,

d = 0 a 10, en especial 0, y seleccionándose

R a partir de restos alquilo ramificados o lineales, saturados o insaturados, con 8 a 20 átomos de carbono, preferentemente lineales, saturados, con 8 a 16, en especial 10 a 14 átomos de carbono.

- 25 En función del valor de pH del entorno de los fosfatos según la invención, los fosfatos se pueden según la invención se pueden presentar también en forma parcial o completamente neutralizada. En especial cítense como contraiones iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos, así como, en caso dado, iones amonio substituidos.

R en los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  puede ser igual o diferente.

Los fosfatos preferentes según la invención están caracterizados por que 4 de los restos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son diferentes a OH.

Los fosfatos especialmente preferentes según la invención están caracterizados porque  $a = 2,5$  a  $5$ ,  $b = 8$  a  $12$ , y  $c = d = 0$ .

Los fosfatos especialmente ventajosos según la invención están caracterizados por que R se selecciona a partir de restos alquilo lineales saturados con 8 a 16, en especial 10 a 14 átomos de carbono. De modo especialmente preferente, R es una mezcla de restos alquilo lineales saturados con 12 a 14 átomos de carbono. Para el análisis de un fosfato según la invención y la determinación de los valores a, b, c y d es empleable el procedimiento analítico descrito a continuación. El peso molecular de los fosfatos según la invención se puede determinar en un HP 1100 GPC equipado con una columna SDV 1000/10000 Angström. Como fase móvil se emplea tetrahidrofurano con una velocidad de flujo de 1 ml/min. La concentración de muestra asciende a 10 g/l; la detección se efectúa con un detector HP RI, que está calibrado frente a polipropilenglicol. Esta medición se combina con una determinación por NMR (1H, 13C), mediante la cual se puede determinar la longitud de cadena individual de a, b, c y d. Sobre todo en 1H-NMR, el pico en 4,5 ppm muestra la longitud de cadena de SO, alrededor de 1,3 ppm muestra la longitud de cadena de EO, y alrededor de 0,8 ppm muestra la longitud de la cadena de alquilo. Las bandas de éster del polifosfato se encuentran en el intervalo de alrededor de 4,2 ppm. A través de 31P NMR se puede detectar el ácido polifosfórico con sus esterificaciones múltiples. En este caso se observa el monoéster a 1,5 ppm, el diéster a 1,0 ppm y el tetraéster a 0,0 ppm.

Los fosfatos preferentes según la invención están caracterizados por que no son hidrosolubles. En el contexto de la presente invención, bajo el concepto "hidrosoluble" se entiende que una sustancia se puede disolver en agua pura a 20°C con un máximo de un 1 % en peso, preferentemente un 0,5 % en moles, de modo especialmente preferente un 0,1 % en moles, refiriéndose los % en peso a un la suma de agua y sustancia analizada.

Los fosfatos según la invención se pueden producir según procedimientos conocidos por el especialista, como se describen, a modo de ejemplo, en el documento EP0940406. Los fosfatos se producen preferentemente conforme al procedimiento según la invención descrito a continuación. El procedimiento según la invención comprende esencialmente pasos de alcoxilación. Se encuentran instrucciones correspondientes para la puesta en práctica de alcoxilaciones, por ejemplo, en el documento DE10054462, el documento WO1992012950 y el documento WO2005026273.

El procedimiento de la presente invención para la producción de fosfatos comprende los pasos de procedimiento

- A) puesta a disposición de un alcohol alílico ramificado o lineal, saturado o insaturado, con 8 a 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos,
- 30 B) reacción con, referido al alcohol alílico, 2,2 a 10 moles, preferentemente 2,5 a 7 moles, de modo especialmente preferente 3 a 4 moles de óxido de estireno a una temperatura de 80 a 150 °C, preferentemente 100 a 140 °C, en especial 110 a 130 °C, y una presión de 0,4 a 1,2 bar, preferente 0,6 a 1 bar, de modo especialmente preferente 0,7 a 0,9 bar,
- 35 C) reacción con, referido al alcohol alílico, 3 a 20 moles, preferentemente 4 a 15 moles, de modo especialmente preferente 8 a 12 moles de óxido de etileno a una temperatura de 80 a 130 °C, preferentemente 100 a 125 °C, en especial 110 a 120 °C, y una presión de 0,5 a 6,0 bar, preferentemente 0,6 a 3,0 bar, de modo especialmente preferente 0,8 a 1,5 bar,
- 40 D) reacción con, referido al alcohol alílico, 0 a 10 moles, preferentemente 0 moles de óxido de propileno a una temperatura de 80 a 130 °C, preferentemente 100 a 125 °C, en especial 110 a 120 °C, y una presión de 0,5 a 6,0 bar, preferentemente 0,6 a 3 bar, de modo especialmente preferente 0,8 a 1,5 bar,
- E) reacción con, referido al alcohol alílico, 0 a 10 moles, preferentemente 0 moles de óxido de butileno a una temperatura de 80 a 130 °C, preferentemente 100 a 125 °C, en especial 110 a 120 °C, y una presión de 0,5 a 6,0 bar, preferentemente 0,6 a 3,0 bar, de modo especialmente preferente 0,8 a 1,5 bar,
- 45 F) reacción con, referido al alcohol alílico, 0,1 a 1,0 moles, preferentemente 0,1 a 0,5 moles, de modo especialmente preferente 0,2 a 0,3 moles de ácido polifosfórico  $P_4O_{10}$  a una temperatura de 50 a 110 °C, preferentemente 60 a 100 °C, en especial 70 a 90 °C, y una presión de 0,4 a 1,2 bar, preferentemente 0,6 a 1 bar, de modo especialmente preferente 0,7 a 0,9 bar, y en caso dado
- H) purificación del fosfato obtenido.

Los pasos de procedimiento D), E) y H) del procedimiento según la invención son opcionales, esto se expresa mediante el concepto "reacción con 0 moles" de óxido de alquileo en los pasos de procedimiento D) y E).

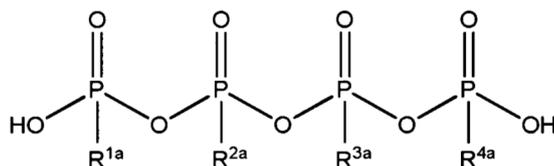
5 El alcohol preparado en el paso de procedimiento A) del procedimiento según la invención se selecciona de modo especialmente preferente a partir de alcoholes alquílicos primarios con 8 a 16, en especial 10 a 14 átomos de carbono, o mezclas de los mismos, en especial, de modo especialmente preferente, el alcohol constituye una mezcla de alcoholes alquílicos primarios lineales saturados con 12 a 14 átomos de carbono.

10 En los pasos de procedimiento B a E del procedimiento según la invención se efectúa la alcoxilación en presencia de catalizadores, preferentemente catalizadores básicos (alcalinos), como metanolatos alcalinos, hidróxido sódico y/o hidróxido potásico. Son preferentes metanolato sódico y potásico, que se emplean preferentemente, de modo ventajoso, en cantidades de catalizador de un 0,1 a un 5,0 % en peso, preferentemente de un 0,2 a un 0,8 % en peso, calculado como producto sólido, y referido al producto de reacción obtenido. Es ventajoso, y por consiguiente preferente, llevar a cabo el procedimiento según la invención en medio anhidro, entendiéndose bajo el concepto "anhidro", en relación con la presente invención, una cantidad de menos de un 0,5 % en peso de agua, referido a la carga de reacción total. Es igualmente ventajoso llevar a cabo el procedimiento en medio exento de disolvente, por lo tanto sin una adición de disolventes.

Un procedimiento especialmente preferente según la invención está caracterizado por que se emplean 3 a 4 moles en el paso de procedimiento B), 8 a 12 moles en el paso de procedimiento C), y 0 moles en los pasos de procedimiento D) y E) – referido respectivamente al alcohol alílico – del respectivo óxido de alquileo.

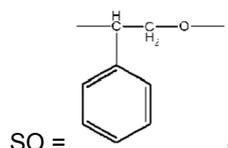
20 Los fosfatos producidos mediante el procedimiento según la invención pueden representar mezclas de fosfatos, que contienen, además de los fosfatos de la fórmula 1 según la invención descritos anteriormente, también aquellos fosfatos en los que se disoció al menos uno de los enlaces P-O-P-.

Otro objeto de la presente invención es una formulación de limpieza y tratamiento que contiene fosfatos de la fórmula general 1a y/o sus sales



25 **Fórmula general 1a**

con  $R^{1a}$ ,  $R^{2a}$ ,  $R^{3a}$  y  $R^{4a}$ , iguales o diferentes, seleccionados a partir de  $R-O-(SO)_{aa}-(EO)_{bb}-(PO)_{cc}-(BO)_{dd}-$  y OH, con



EO =  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,

PO =  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$  y

30 BO =  $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$  y

con la condición de que al menos uno, preferentemente al menos 2, en especial 3, de modo especialmente preferente 4 de los restos  $R^{1a}$ ,  $R^{2a}$ ,  $R^{3a}$  y  $R^{4a}$  sean diferentes a OH,

siendo

aa = 1 a 20, preferentemente 2,5 a 7, de modo especialmente preferente 3 a 4,

bb = 1 a 100, preferentemente 4 a 40, de modo especialmente preferente 8 a 12,

cc = 0 a 10, en especial 0,

dd = 0 a 10, en especial 0, y seleccionándose

- 5 R a partir de restos alquilo ramificados o lineales, saturados o insaturados, con 6 a 24 átomos de carbono, preferentemente lineales saturados con 8 a 20 átomos de carbono, preferentemente 9 a 16, en especial 10 a 14 átomos de carbono.

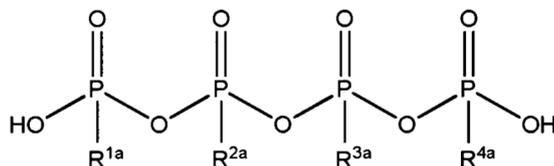
Según la invención es preferente que esté contenido al menos un compuesto de la fórmula general 1a en una cantidad de un 0,00001 % en peso a un 2,5 % en peso, de modo especialmente preferente von 0,1 % en peso a un 1,2 % en peso, refiriéndose el % en peso a la formulación total, en la formulación acuosa.

- 10 Las formulaciones de limpieza y tratamiento según la invención son especialmente una formulación acuosa, entendiéndose bajo el concepto acuoso un contrido en agua de al menos un 30, preferentemente un 80, de modo especialmente preferente un 98 % en peso de agua, referido a la formulación total.

- 15 En especial son preferentes formulaciones de tratamiento y limpieza acuosas, que contienen, además del compuesto de la fórmula 1a, preferentemente al menos un agente tensioactivo, pudiendo estar contenidos, a modo de ejemplo, tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros. La cantidad de agentes tensioactivos total de la formulación acuosa asciende preferentemente a un 0,1 hasta un 40 % en peso, y de modo especialmente preferente a un 0,1 hasta un 12,0 % en peso, referido a la formulación total.

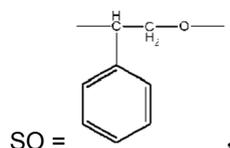
- 20 Formulaciones especialmente preferentes según la invención contienen como fosfato de la fórmula general 1a los fosfatos de la fórmula general 1 según la invención y/o los fosfatos preparados mediante el procedimiento según la invención, estando contenidas de modo preferente las formas de realización preferentes de objetos según la invención citados anteriormente en las formulaciones según la invención.

Otro objeto de la presente invención es el empleo de al menos un fosfato de la fórmula general 1a y/o sus sales



Fórmula general 1a

- 25 con R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup> y R<sup>4a</sup>, iguales o diferentes, seleccionados a partir de R-O-(SO)<sub>aa</sub>-(EO)<sub>bb</sub>-(PO)<sub>cc</sub>-(BO)<sub>dd</sub>- y OH, con



EO = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-

PO = -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O- y

BO = -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O- y

- 30 con la condición de que al menos uno, preferentemente al menos 2, en especial 3, de modo especialmente preferente 4 de los restos R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup> y R<sup>4a</sup> sean diferentes a OH,

siendo

aa = 1 a 20, preferentemente 2,5 a 7, de modo especialmente preferente 3 a 4,

bb = 1 a 100, preferentemente 4 a 40, de modo especialmente preferente 8 a 12,

cc = 0 a 40, preferentemente 0 a 10, en especial 0,

dd = 0 a 20, preferentemente 0 a 10, en especial 0, y seleccionándose

- 5 R a partir de restos alquilo ramificados o lineales, saturados o insaturados, con 6 a 24 átomos de carbono, preferentemente lineales saturados con 8 a 20 átomos de carbono, preferentemente 9 a 16, en especial 10 a 14 átomos de carbono,

o de al menos un fosfato de la fórmula general 1 según la invención,

- 10 o de un fosfato obtenible mediante el procedimiento según la invención, o de una formulación según la invención para la generación de brillo en una superficie, preferentemente en una superficie dura, preferentemente que no sea absorbente.

- 15 En el caso según la invención se excluye preferentemente el papel. El empleo según la invención en superficies se apropiado en especial para vehículos, embarcaciones, aviones, cristales de ventanas y repisas, mamparas de ducha, suelos como alfombras, azulejos, laminados, parquet, suelos de corcho, suelos de mármol, piedra y gres, cerámicas domésticas, como WCs, lavabos, bidets, platos de ducha, bañeras, picaportes de puertas, grifería, herramientas domésticos, como lavadoras, secadoras, lavavajillas, lavados de cerámica o acero refinado, muebles como mesas, sillas, estanterías, superficies de apoyo, ventanas, utensilios de cocina, vajilla y cubiertos, herramientas para instrumentos quirúrgicos, aspiradoras, máquinas, tuberías, tanques y aparatos para transporte, elaboración y almacenamiento en la elaboración de productos alimenticios.

- 20 En los ejemplos mencionados a continuación se describe la presente invención a modo de ejemplo, sin que la invención, cuya amplitud de aplicación resulta de la descripción total y las reivindicaciones, se deba limitar a las formas de realización citadas en los ejemplos.

Ejemplos:

Producción de fosfatos (según la invención)

- 25 EX2010/27

- 30 Se introdujeron 591,5g (3,0 moles) de alcohol láurico/mirístico y 21,4g (0,31 moles) de metilato potásico en un reactor, y se aplicó un vacío. Tras lavado minucioso con nitrógeno ultrapuro se calentó a 115°C y se añadieron 1209g (10 moles) de óxido de estireno en el intervalo de 15 minutos y en un vacío de -0,8 bar. Después de tres horas había concluido la adición de óxido de estireno, identificable en un contenido residual en óxido de estireno, se era < 0,1 % en peso según GC. A continuación se dosificaron 1478g (33,5 moles) de óxido de etileno en el reactor a una velocidad tal que no se sobrepasara la temperatura interna 120°C ni la presión 6 bar. Tras la introducción completa de óxido de etileno se mantuvo la temperatura a 115°C hasta que una presión manométrica constante indicaba el final de la reacción ulterior. Finalmente se eliminaron en vacío a 80-90°C los monómeros residuales no transformados. Se neutralizó el producto obtenido con ayuda de ácido fosfórico, y se eliminó el agua mediante destilación, el fosfato potásico producido mediante filtración, conjuntamente con un medio filtrante auxiliar. La cantidad molecular de la determinación del índice de hidroxilo en el caso de una supuesta funcionalidad de 1 ascendía a M= 926g/mol.

- 40 Se dispusieron 900g (0,95 moles) de polímero en bloques en el reactor, y se calentaron a 110°C tras adición de aproximadamente 50 ml de tolueno. Mediante aplicación de vacío se eliminaron todos los componentes volátiles, en especial agua presente eventualmente en el producto, del espacio de reacción por destilación. Tras la ventilación con nitrógeno se temperó a 80°C y se añadieron 81,2g de ácido polifosfórico líquido, al 84 % (0,24 moles de P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>; fabricante Clariant). Después de 2 horas, la reacción había concluido. En el espectro de 1H-NMR ya no era identificable ningún grupo hidroxilo alifático, y en el espectro de 31 P-NMR era identificable la estructura polimérica obtenida aún. También en GPC son identificables las estructuras poliméricas superiores en el intervalo de 45 4000g/mol.

## ES 2 659 230 T3

De modo análogo se produjeron otros compuestos conforme al procedimiento descrito anteriormente, como se alista en la siguiente tabla, bajo adaptación de las cantidades empleadas correspondientemente.

	R	a	b	c	d	x
EX2010/27	C 12-14	3,3	10	0	0	0,1-1
EX2010/28	C 8	3,3	6	0	0	0,25
EX2010/29	C 8	3,3	4	0	0	0,25
AB 215	C 18.1	3,0	11	0	0	0,25

Producción de fosfatos (no según la invención)

- 5 El ejemplo V3A y V6A del documento EP 1167452 se reajustaron de la siguiente manera:

V3A

Se introdujeron en un reactor 3375g (23,4 moles) de alcohol 1-nonanílico y 163g (2,3 moles) de metilato potásico. Tras lavado minucioso con nitrógeno ultrapuro se calentó a 110°C y se añadieron 3082g (23,4 moles) de óxido de estireno en el intervalo de una hora. Después de dos horas más se concluyó la adición de óxido de estireno, identificable en un contenido residual de óxido de estireno, que era < 0,1 % en peso según GC. A continuación se dosificaron 9266,4 g (210 moles) de óxido de etileno en el reactor a una velocidad tal que no se sobrepasara la temperatura interna 120°C ni la presión 6 bar. Tras la introducción completa de óxido de etileno se mantuvo la temperatura a 115°C hasta que una presión manométrica constante indicaba el final de la reacción ulterior. Finalmente se eliminaron en vacío a 80-90°C los monómeros residuales no transformados. Se neutralizó el producto obtenido con ayuda de ácido fosfórico, y se eliminó el agua mediante destilación, el fosfato potásico producido mediante filtración, conjuntamente con un medio filtrante auxiliar. El peso molecular de la determinación del índice de hidroxilo en el caso de una supuesta funcionalidad de 1 ascendía a M= 635 g/mol.

Se dispusieron 635 g del polímero en bloques (correspondiente a 1 OH equivalente) en el reactor, y se calentaron a 110°C tras adición de aproximadamente 50 ml de tolueno. Mediante aplicación de vacío se eliminaron todos los componentes volátiles, en especial agua presente eventualmente en el producto, del espacio de reacción por destilación. Tras la ventilación con nitrógeno se temperó a 80°C y se añadieron 85g de ácido polifosfórico líquido (0,25 moles de P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>; fabricante Merck, contenido calculado como P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>; aprox. 85 %). Después de 2 horas, la reacción había concluido. En el espectro de <sup>1</sup>H-NMR ya no era identificable ningún grupo hidroxilo alifático. En este caso ya no era identificable ninguna estructura polímera en el espectro de 31 P-NMR, lo que se confirmaba también en la determinación de peso molecular en GPC, como se describe anteriormente, no eran visibles estructuras por encima de 1000 g/mol. Con estos reactivos solo se producen esencialmente monoésteres.

De modo análogo se obtuvo el compuesto V6A.

	R	a	b	c	d	x
V3A	C 9	1,0	9	0	0	0,25
V6A	C 9	1,0	9	3	0	0,25

Capacidad de abrillantamiento

- 30 Se produjeron las siguientes formulaciones (datos en % en peso, valor de pH a 20°C).

## ES 2 659 230 T3

FAEO representa etoxilato de alcohol graso.

FAEO representa C12-18 etoxilato de alcohol graso-C<sub>12-18</sub> con 8-12 EO

FAEO C6 representa etoxilato de alcohol graso-C<sub>6</sub> con 4-5 EO

APG representa poliglucósido de alquilo; C<sub>8-10</sub> G<sub>1,6</sub>

5 MGDA representa ácido metilglicindiacético (Trilon M)

	Forma 1A	Forma 1B	Forma 1C	Forma 1D*	Forma 1E*
FAEO	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
APG	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
EX 2010/27	0,6	-	-	-	-
EX 2010/28		0,6			
AB 215			0,6		
V3A				0,6	
V6A					0,6
MGDA	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Agua	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto
Valor de pH	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3

## ES 2 659 230 T3

	Forma 2A	Forma 2B	Forma 2C*	Forma 2D*
FAEO C12-18	2,0	2,0	2,0	2,0
FAEO C6	1,5	1,5	1,5	1,5
LAS	2,5	2,5	2,5	2,5
EX 2010/27	0,6			
EX 2010/29		0,6		
V3A			0,6	
V6A				0,6
Etanol	3,0	3,0	3,0	3,0
Agua	Resto	Resto	Resto	Resto
Valor de pH	11,2	11,2	11,2	11,2

5 Las formulaciones se diluyeron para el siguiente ensayo a un 1,2 % en peso en agua corriente con 8 °dH (grado de dureza alemana) y se emplearon. Para una descripción del aumento de brillo se requieren superficies dañadas uniformemente, éstas se validaron a valores definidos con un deterioro previo. Para generar un deterioro selectivo (reducción de brillo) en los azulejos (15x15 cm, Royal Mosa en negro) se dañaron azulejos nuevos de fábrica en un agente lavavajillas (disolución Neodisher (5,7g/l) a 70°C durante aprox. 1h. Los azulejos se retiraron del baño de inmersión y se lavaron durante 5 segundos con agua destilada, y después se secaron horizontalmente durante 1 h a 50°C en el armario secador. Antes de cada medida se limpiaron los azulejos con acetato de etilo para eliminar polvo y otras sustancias adheridas sin dejar restos. Mediante este proceso se redujo el brillo 94° a un valor entre 50 y 70°. Los azulejos que dieron por resultado valores de brillo por debajo de 50° no se emplearon para las medidas. En 10 tales azulejos sometidos a limpieza y tratamiento previo se aplicaron 5 ml de formulación de ensayo con un paño (Bodenwunder), que estaba sujeto en una placa con 2x5 cm. La disolución de limpiador se distribuyó en dos movimientos de limpieza y se secó horizontalmente durante al menos una hora a temperatura ambiente (23°C). A 15 continuación se midió el brillo en 5-10 puntos con un aparato de medida de brillo (aparato de medida de brillo Dr. Lange). Los valores numéricos para valores de brillo a 60° se promediaron y se registraron. En comparación con los valores de superficies dañadas, pero no tratadas, resultaron los aumentos de brillo registrados en la tabla tras empleo de la correspondiente formulación.

Los resultados de ensayo se representan en la siguiente tabla, representando la forma 1<sub>0</sub>, o bien la forma 2<sub>0</sub>, formulaciones sin adición de un fosfato (control).

Formulación	Valor de brillo
Forma 1 <sub>0</sub>	2,7
Forma 1A	11,9
Forma 1B	13,3

Formulación	Valor de brillo
Forma 1C	12,7
Forma 1D <sup>*</sup>	2,5
Forma 1E <sup>*</sup>	2,8
Forma 2 <sub>0</sub>	6
Forma 2A	14,5
Forma 2B	13,1
Forma 2C <sup>*</sup>	3,2
Forma 2D <sup>*</sup>	7,2
<sup>*</sup> no según la invención	

5 Los resultados de medida muestran que las formulaciones según la invención ocasionan un aumento de brillo significativo frente a un control, aunque no provocan el efecto según la invención. Los aditivos no según la invención dieron por resultado superficies engrasadas, con bandas, o bien manchas, no uniformes. Los aditivos no según la invención dieron por resultado un área uniformemente brillante, que hacía que la superficie pareciera también nueva a su vez.

#### Efecto reparador

10 De la superficie de un azulejo negro deteriorado se tomaron imágenes de microscopía de fuerza atómica antes y después de la aplicación quintuple de las formulaciones forma 2A y forma 2B. Las imágenes muestran claramente el efecto reparador de la composición según la invención.

#### Minimización de adhesión mediante efecto reparador

Por lo demás se midió la adhesión en un azulejo (dañado o no dañado) antes y después de la aplicación de las composiciones según la invención, en una disposición de medida vertical y una horizontal.

15 Los resultados muestran que, tras el tratamiento con el agente según la invención, la fuerza de fricción en el azulejo deteriorado es hasta un 50 % menor, lo que es una indicación del efecto reparador de la composición.

#### Ejemplos de formulación

A continuación se expresan ejemplos de formulación en forma de tabla que contiene la cantidad respectiva, expresada en % en peso, referida a la formulación total, empleándose las siguientes materias primas:

TEGOTENS SD 100 – Sesquioctanoatos de sorbitano, Evonik Industries AG

20 Rewopol D 510 NC – Sulfato de etilhexilo, 40%, Evonik Industries AG

## ES 2 659 230 T3

Laureth 10, Evonik Industries AG

Rewopol CC 40 B – Mezcla catiónica/no iónica, Evonik Industries AG

Tegotens DO – Óxido de decamina, 30%, Evonik Industries AG

Rewocare TS 35 – Mezcla aniónica, Evonik Industries AG

5 Rewoquat CQ 100- Mezcla catiónica/no iónica, Evonik Industries AG

Rewoteric AM KSF 40 - Cocoanfodipropionato, 40%, Evonik Industries AG

TEGO Polish Additiv WE 50 – Emulsión de aceite de aguacate, Evonik Industries AG

TEGO Polish Additiv ASL 60 - Emulsion de un aceite de silicona, Evonik Industries AG

Rewopol SC 200 – Mezcla anfótera/no iónica, Evonik Industries AG

10 Rewopol SB DO 75 – Sulfosuccinato de diisooctilo, 75%, Evonik Industries AG

Rewopol NLS 28 – Lauriletersulfato sódico, 28%, Evonik Industries AG

Rewoteric AM TEG - PEG-2 betaína grasa de sebo, 50%, Evonik Industries AG

Varonic T 202 , PEG-2 amina sebácica, Evonik Industries AG

Tegotens EC 11, alcohol graso bloqueado en grupos terminales, Evonik Industries AG

15 Rewopol SB FA 30 – Sulfosuccinato de Laureth-3, 40%, Evonik Industries AG

Rewoteric AM V - C8-10 Amfiacetato, 32%, ,Evonik Industries AG

TEGO Betain C 60 - Cocamidopropilbetaína, 48%, Evonik Industries AG

VAROX 365 – Óxido de amina láurica, 30%, Evonik Industries AG

Limpiador de baño	Forma-3A	Forma-3B	Forma-3C
TEGOTENS SD 100			1,0
Rewopol D 510 NC			1,0
Laureth 10		1,2	
Rewopol CC 40 B	2,0		
NaOH		0,4	2,0
Ácido cítrico	0,5	3,0	2,5

ES 2 659 230 T3

Limpiador de baño	Forma-3A	Forma-3B	Forma-3C
n-butiléter de propilenglicol	1,0		
Isopropanol	5,0		
EX 2010/27	0,6	0,6	0,6
Agua	Resto	Resto	Resto
Limpiador de plásticos	Forma-4A	Forma-4B	Forma-4C
Tegotens DO	5		3,3
Rewocare TS 35		0,4	
Etilenglicol	1		
Ácido cítrico	1		1,2
Isopropanol		15	10
EX 2010/27	0,1	0,1	0,1
Agua	Resto	Resto	Resto
Limpiador de superficies esmaltadas y champú	Forma-5A	Forma-5B	Forma-5C
Rewoquat CQ 100	20		
Rewoteric AM KSF 40	15		
TEGO Polish Additiv WE 50		4	
TEGO Polish Additiv ASL 60		1	
Rewopol SC 200			10
Ácido metilglicindiacético, 40%			6
Pirofosfato tetrapotásico	5		
Ácido cítrico			0,1
Terpenos de naranja	10		

ES 2 659 230 T3

Limpiador de superficies esmaltadas y champú	Forma-5A	Forma-5B	Forma-5C
Butilglicol	5		
EX 2010/27	0,9	0,6	0,3
Agua	Resto	Resto	Resto
Limpiacristales	Form-6A	Form-6B	Form-6C
Tegotens DO	0,6	7,5	
Rewopol SB DO 75		1,0	
Rewopol NLS 28		1,5	
Rewopol TS 35			1,0
Tegotens SD 100			0,2
Isopropanol	15,0		15,0
Ácido metilglicindiacético, 40%			2,0
Sulfonato de alcano sec., 30%	0,4		
EX 2010/27	0,1	0,9	0,2
Agua	Resto	Resto	Resto
Limpiador para el WC	Forma-7A	Forma-7B	Forma-7C
Rewoteric AM TEG	1,5		
Rewoquat CQ 100	3,0		
Varonic T 202	1,5		5
Tegotens EC 11		1,2	
Tegotens DO		2	
Cloruro sódico			
Ácido fosfórico	10	5	

ES 2 659 230 T3

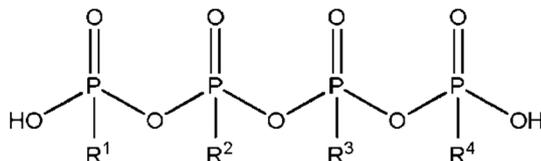
Limpiador para el WC	Forma-7A	Forma-7B	Forma-7C
Ácido cítrico		10	8
EX 2010/27	0,9	0,6	0,6
Agua	Resto	Resto	Resto
Limpiador universal	Forma-8A	Forma-8B	Forma-8C
Rewopol SB FA 30	12		
Rewoteric AM V	8		
Rewopol SC 200		6	
Tegotens EC 11			1,2
Tegotens DO			2
REWOPOL NLS 28	28,5		
Undeceth-6	2		
Ácido metilglicindiacético, 40%		7,5	
Ácido cítrico	0,5		10
Ácido fosfórico			5
EX 2010/27	1,2	0,3	0,6
Agua	Resto	Resto	Resto
Agente lavavajillas	Forma-9A	Forma-9B	
TEGO Betain C 60	4,2		
VAROX 365		11,5	
Lauryletersulfato, 70%	20,0	18,5	
Cloruro sódico	1,3	0,8	
Ácido cítrico	0,2		

# ES 2 659 230 T3

Agente lavavajillas	Forma-9A	Forma-9B
EX 2010/27	1,2	1,2
Agua	Resto	Resto

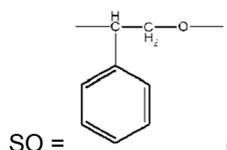
REIVINDICACIONES

1.- Fosfatos de la fórmula general I o su sal



Fórmula general 1

5 con  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , iguales o diferentes, seleccionados a partir de  $R-O-(SO)_a-(EO)_b-(PO)_c-(BO)_d-$  y OH, con



EO =  $-CH_2-CH_2-O-$ ,

PO =  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$  y

BO =  $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-O-$  y

10 con la condición de que al menos uno de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  sean diferentes a OH,

siendo

a = 2,2 a 10,

b = 3 a 20,

c = 0 a 10,

15 d = 0 a 10, y seleccionándose

R a partir de restos alquilo ramificados o lineales, saturados o insaturados, con 8 a 20 átomos de carbono.

2.- Fosfatos o su sal según la reivindicación 1, caracterizados por que 4 de los restos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son diferentes a OH.

3.- Fosfato o su sal según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que

20 a = 2,5 a 5,

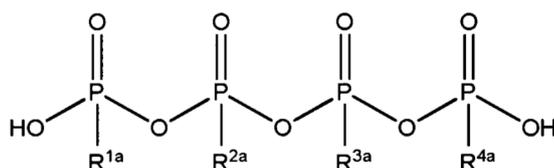
b = 8 a 12, y

c = d = 0.

4.- Fosfatos o su sal según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que R se selecciona a partir de restos alquilo saturados con 8 a 16 átomos de carbono.

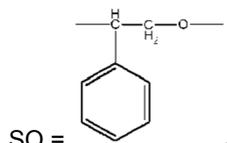
25 5.- Procedimiento para la producción de fosfatos, que comprende los pasos de procedimiento

- A) puesta a disposición de un alcohol alílico ramificado o lineal, saturado o insaturado, con 8 a 20 átomos de carbono, o mezclas de los mismos,
- B) reacción con, referido al alcohol alílico, 2,2 a 10 moles de óxido de estireno a una temperatura de 80 a 150 °C, y una presión de 0,4 a 1,2 bar,
- 5 C) reacción con, referido al alcohol alílico, 3 a 20 moles de óxido de etileno a una temperatura de 80 a 130 °C, y una presión de 0,5 a 6,0 bar,
- D) reacción con, referido al alcohol alílico, 0 a 10 moles de óxido de propileno a una temperatura de 80 a 130 °C, y una presión de 0,5 a 6,0 bar,
- 10 E) reacción con, referido al alcohol alílico, 0 a 10 moles de óxido de butileno a una temperatura de 80 a 130 °C, y una presión de 0,5 a 6,0 bar,
- F) reacción con, referido al alcohol alílico, 0,1 a 1,0 moles de ácido polifosfórico P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> a una temperatura de 50 a 110 °C, y una presión de 0,4 a 1,2 bar,
- H) purificación del fosfato obtenido.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en medio anhidro.
- 15 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en medio exento de disolventes.
- 8.- Formulación de limpieza y tratamiento que contiene fosfatos de la fórmula general 1a y/o sus sales



20 Fórmula general 1a

con R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup> y R<sup>4a</sup>, iguales o diferentes, seleccionados a partir de R-O-(SO)<sub>aa</sub>-(EO)<sub>bb</sub>-(PO)<sub>cc</sub>-(BO)<sub>dd</sub>- y OH, con



EO = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-,

PO = -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O- y

25 BO = -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O- y

con la condición de que al menos uno, preferentemente al menos 2, en especial 3, de modo especialmente preferente 4 de los restos R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup> y R<sup>4a</sup> sean diferentes a OH,

siendo

aa = 1 a 20, preferentemente 2,5 a 7, de modo especialmente preferente 3 a 4,

bb = 1 a 100, preferentemente 4 a 15, de modo especialmente preferente 8 a 12,

cc = 0 a 10, en especial 0,

dd = 0 a 10, en especial 0, y seleccionándose

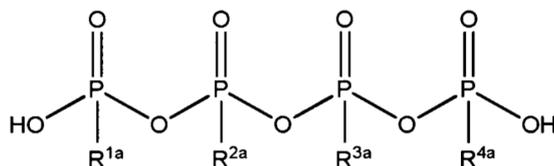
R a partir de restos alquilo ramificados o lineales, saturados o insaturados, con 6 a 24 átomos de carbono.

5 9.- Formulación según la reivindicación 8, caracterizada por que contiene al menos un compuesto de la fórmula general 1a en una cantidad de un 0,00001 % en peso a un 2,5 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,1 % en peso a un 1,2 % en peso, refiriéndose los % en peso a la formulación total.

10.- Formulación acuosa según la reivindicación 8 o 9, caracterizada por que contiene al menos un agente tensioactivo.

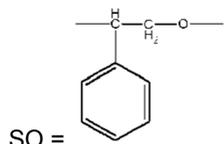
10 11.- Formulación acuosa según al menos una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizada por que contiene al menos un fosfato según una de las reivindicaciones 1 a 4 como fosfato de la fórmula general 1a.

12.- Empleo de al menos un fosfato de la fórmula general 1a y/o su sal



Fórmula general 1a

15 con R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup> y R<sup>4a</sup>, iguales o diferentes, seleccionados a partir de R-O-(SO)<sub>aa</sub>-(EO)<sub>bb</sub>-(PO)<sub>cc</sub>-(BO)<sub>dd</sub>- y OH, con



EO = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-,

PO = -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O- y

BO = -CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O- y

20 con la condición de que al menos uno, preferentemente al menos 2, en especial 3, de modo especialmente preferente 4 de los restos R<sup>1a</sup>, R<sup>2a</sup>, R<sup>3a</sup> y R<sup>4a</sup> sean diferentes a OH,

siendo

aa = 1 a 20,

bb = 1 a 100,

25 cc = 0 a 40, en especial 0,

dd = 0 a 20, en especial 0, y seleccionándose

R a partir de restos alquilo ramificados o lineales, saturados o insaturados, con 6 a 24 átomos de carbono,

o de al menos un fosfato según una de las reivindicaciones 1 a 4,

o de una formulación según al menos una de las reivindicaciones 8 a 11 para la generación de brillo en una superficie.