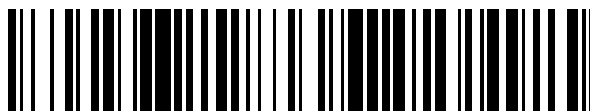


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 735**

51 Int. Cl.:

C11D 7/32 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 7/26 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2015 PCT/EP2015/077194**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2016 WO16083253**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2015 E 15798402 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 3224338**

54 Título: **Solución acuosa que contiene una combinación de agentes complejantes**

30 Prioridad:

26.11.2014 US 201462084601 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**REINOSO GARCIA, MARTA;
BIEL, MARKUS, CHRISTIAN;
BOECKH, DIETER;
LETZELTER, NATHALIE, SOPHIE;
MURKUNDE, ROHAN, GOVIND;
HUELSKOETTER, FRANK y
GOODAL, KEVIN, GEORGE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 735 735 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

Solución acuosa que contiene una combinación de agentes complejantes

La presente invención se refiere a formulaciones acuosas con un contenido de (A) y (B) comprendido en el intervalo del 40% al 60%, que contienen

5 (A) un agente complejante seleccionado de entre ácido metilglicina diacético (MGDA) que está al menos parcialmente neutralizado con metal alcalino, y al menos un agente complejante distinto de MGDA seleccionado de entre

(B) ácido glutámico-ácido diacético (GLDA) que está al menos parcialmente neutralizado con metal alcalino y, opcionalmente,

10 (C) un polímero que se selecciona de entre poliaminas, en el que los átomos de N están parcial o totalmente sustituidos con grupos CH_2COOH , parcial o totalmente neutralizados con cationes de metales alcalinos y, opcionalmente,

(D) al menos una sal de metal alcalino de un ácido orgánico, en el que dicho ácido se selecciona de entre ácidos mono y dicarboxílicos,

15 en la que la relación en peso del agente complejante (A) al agente complejante (B) está comprendida en el intervalo de 10:1 a 1:10.

Agentes complejantes tales como ácido metilglicina diacético (MGDA) y ácido glutámico-ácido diacético (GLDA) y sus sales de metales alcalinos respectivas son secuestrantes útiles para iones de metales alcalinotérreos tales como Ca^{2+} y Mg^{2+} . Por esa razón, se recomiendan y se usan para diversos propósitos, tales como formulaciones de detergentes para ropa y para el lavado automático de vajillas (ADW), en particular para las denominadas formulaciones detergentes para ropa sin fosfatos y para ADW sin fosfato. Para el envío de dichos agentes complejantes, en la mayoría de los casos se aplican sólidos, tales como gránulos, o soluciones acuosas.

20 El documento US 2013/284210 divulga el uso de formulaciones sólidas con un contenido de humedad residual comprendido en el intervalo del 0,1 al 15% en peso, que comprenden al menos un compuesto seleccionado de entre aminocarboxilatos y poliaminocarboxilatos, y al menos un (co)polímero catiónico con una densidad de carga catiónica de al menos 5 miliequivalentes/g, y al menos un silicato seleccionado de entre silicatos de sodio, silicatos de potasio y aluminosilicato, para el lavado de platos y utensilios de cocina.

25 Muchos usuarios industriales desean obtener agentes complejantes en soluciones acuosas que estén tan concentrados como sea posible. Cuanto menor es la concentración del agente complejante solicitado, se envía más agua. Dicha agua se suma a los costes de transporte, y debe eliminarse posteriormente. Aunque aproximadamente el 40% en peso de las soluciones de MGDA e incluso el 45% en peso de las soluciones de GLDA pueden prepararse y almacenarse a temperatura ambiente, las soluciones locales o temporalmente más frías pueden conducir a una precipitación del agente complejante respectivo, así como a una nucleación por las impurezas. Dichas precipitaciones pueden conducir a incrustaciones en tuberías y recipientes, y/o a impurezas o falta de homogeneidad durante la formulación.

30 Los gránulos y los polvos son útiles debido a que la cantidad de agua enviada puede ignorarse, pero para la mayoría de los procesos de mezclado y de formulación se requiere una etapa de disolución adicional.

Pueden prepararse soluciones acuosas altamente concentradas de MGDA y de GLDA bajo ciertas circunstancias. Sin embargo, en muchos casos, su viscosidad tiene un margen de mejora. Las soluciones acuosas de MGDA 40 tienen una viscosidad extremadamente baja y, en muchas operaciones, es deseable una viscosidad más alta, por ejemplo, con el fin de evitar salpicaduras de dichas soluciones durante el procesamiento. Por otra parte, las soluciones acuosas altamente concentradas de GLDA a temperatura ambiente exhiben una alta viscosidad. Las combinaciones simples de GLDA y MGDA no resuelven el problema.

45 Pueden considerarse aditivos que pueden mejorar la solubilidad de los agentes complejantes respectivos, pero dichos aditivos no deberían afectar negativamente a las propiedades del agente complejante respectivo.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar soluciones acuosas altamente concentradas de agentes complejantes que son estables a temperaturas comprendidas en el intervalo de cero a 50°C. Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación de soluciones acuosas altamente concentradas de agentes complejantes que sean estables a temperaturas comprendidas en el intervalo 50 de cero a 50°C. Ni dicho procedimiento ni dicha solución acuosa deberían requerir el uso de aditivos que afecten negativamente a las propiedades del agente complejante respectivo.

Por consiguiente, se han encontrado las formulaciones definidas en el inicio, a las que se hace referencia también, en adelante, en la presente memoria, como formulaciones acuosas según la (presente) invención.

Las soluciones acuosas según la invención contienen

- 5 (A) un agente complejante seleccionado de entre ácido metilglicina diacético (MGDA) que está al menos parcialmente neutralizado con metal alcalino, y al menos un agente complejante distinto de MGDA seleccionado de entre
- (B) ácido glutámico-ácido diacético (GLDA) que está al menos parcialmente neutralizado con metal alcalino y, opcionalmente,
- 10 (C) un polímero que se selecciona de entre poliaminas, en el que los átomos de N están parcial o totalmente sustituidos con grupos CH_2COOH , parcial o totalmente neutralizados con cationes de metales alcalinos y, opcionalmente,
- (D) al menos una sal de metal alcalino de un ácido orgánico, en el que dicho ácido se selecciona de entre ácidos mono y dicarboxílicos,

15 en la que la relación en peso del agente complejante (A) al agente complejante (B) está comprendida en el intervalo de 10:1 a 1:10, y

en la que el contenido de (A) y (B) está comprendido en el intervalo del 40% al 60%.

20 Las formulaciones acuosas según la presente invención son preferentemente soluciones. Eso significa que, mediante inspección visual, las formulaciones acuosas según la presente invención parecen claras y transparentes, por ejemplo, una capa de 0,5 cm de espesor de una formulación acuosa según la presente invención a temperatura ambiente.

En el contexto de la presente invención, las expresiones "neutralizado con metal alcalino" y "neutralizado con cationes de metal alcalino" se usan indistintamente.

25 En el contexto de la presente invención, el agente complejante (A) se selecciona de entre sales de litio, sales de potasio y preferentemente sales de sodio de ácido metilglicina diacético. El agente complejante (A) puede neutralizarse parcial o preferentemente completamente con el metal alcalino respectivo. En una realización preferente, se neutralizan un promedio de 2,7 a 3 grupos COOH por molécula de MGDA con metal alcalino, preferentemente con sodio. En una realización particularmente preferente, el agente complejante (A) es la sal trisódica de MGDA.

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

35 De cualquier manera, pequeñas cantidades de agente complejante (A) pueden presentar un catión distinto del metal alcalino. De esta manera, es posible que pequeñas cantidades, tales como del 0,01 al 5% en moles del agente complejante total (A), presenten cationes de metales alcalinotérreos, tales como Mg^{2+} o Ca^{2+} , o un catión Fe^{+2} o Fe^{+3} .

40 En el contexto de la presente invención, el agente complejante (B) se selecciona de entre sales de litio, sales de potasio y preferentemente sales de sodio del ácido glutámico-ácido diacético. El agente complejante (B) puede ser neutralizado total o preferentemente parcialmente con el álcali respectivo. En una realización preferente, se neutralizan un promedio de 3,5 a 4 grupos COOH por molécula de GLDA con metal alcalino, preferentemente con sodio. En una realización particularmente preferente, se neutralizan un promedio de 3,5 a 3,8 grupos COOH por molécula de GLDA con sodio.

45 De cualquier manera, pequeñas cantidades de agente complejante (B) pueden presentar un catión distinto del metal alcalino. De esta manera, es posible que pequeñas cantidades, tales como del 0,01 al 5% en moles del agente complejante total (B), presenten cationes de metales alcalinotérreos, tales como Mg^{2+} o Ca^{2+} , o un catión Fe^{+2} o Fe^{+3} .

50 El agente complejante (B) puede seleccionarse de entre mezclas racémicas de sales de metales alcalinos de GLDA y de enantiómeros puros, tales como sales de metales alcalinos de L-GLDA, sales de metales alcalinos de D-GLDA y de mezclas de isómeros enriquecidos enantioméricamente. En una realización preferente, el agente complejante (B) es esencialmente ácido L-glutámico (L-GLDA) que está al menos parcialmente neutralizado con metal alcalino. "Esencialmente ácido L-glutámico" significa que el agente complejante (B) contiene más del 95% en

peso de L-GLDA y menos del 5% en peso de D-GLDA, cada uno al menos parcialmente neutralizado con metal alcalino.

En una realización de la presente invención, el agente complejante (B) no contiene cantidades detectables de D-GLDA. El análisis de los enantiómeros puede realizarse midiendo la polarización de la luz (polarimetría) o preferentemente mediante cromatografía, por ejemplo, mediante HPLC con una columna quiral.

Preferentemente, ambos agentes complejantes (A) y (B) están al menos parcialmente neutralizados con sodio.

La relación en peso del agente complejante (A) al agente complejante (B) está comprendida en el intervalo de 10:1 a 1:10. En una realización de la presente invención, la relación en peso de agente complejante (A) al agente complejante (B) está comprendida en el intervalo de 4:1 a 1:4, preferentemente de 2:1 a 1:2 y todavía más preferentemente de 1,5:1 a 1:1,5.

En una realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención tienen un valor de pH comprendido en el intervalo de 9,5 a 12, preferentemente de 10,5 a 11, determinado en una solución acuosa al 1% en peso, preferentemente a temperatura ambiente. Las formulaciones acuosas según la presente invención con el valor de pH anterior son inocuas para muchos materiales, incluyendo diversos polímeros. En particular, las formulaciones acuosas según la presente invención con un valor de pH comprendido en el intervalo de 10,5 a 11 no disuelven ni hinchan las películas de poli(alcohol vinílico) (PVA).

En una realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención tienen un contenido de agente complejante (A) y agente complejante (B) comprendido en el intervalo del 40 al 60%, preferentemente del 45 al 55%. La expresión "contenido de agente complejante (A) y agente complejante (B)" se refiere a la suma de los contenidos del agente complejante (A) y del agente complejante (B). Puede determinarse midiendo la capacidad de unión total de Fe^{3+} mediante titulación.

Las soluciones acuosas según la invención pueden contener además polímero (C). El polímero (C) se selecciona de entre poliaminas, estando los átomos de N parcial o totalmente sustituidos con grupos CH_2COOH , parcial o totalmente neutralizados con cationes de metales alcalinos.

El término "poliamina" en el contexto con el polímero (C) se refiere a polímeros y copolímeros que contienen al menos un grupo amino por cada unidad de repetición. Dicho grupo amino puede seleccionarse de entre grupos NH_2 , grupos NH y preferentemente grupos amino terciarios. En el polímero (C), los grupos amino terciarios son preferentes debido a que la poliamina básica ha sido convertida en derivados de carboximetilo, y los átomos de N están sustituidos total o preferentemente parcialmente, por ejemplo, del 50 al 95% en moles, preferentemente del 70 al 90% en moles, con grupos CH_2COOH , parcial o totalmente neutralizados con cationes de metales alcalinos. En el contexto de la presente invención, dichos polímeros (C) en los que más del 95% en moles al 100% en moles de los átomos de N están sustituidos con grupos CH_2COOH se considerarán totalmente sustituidos con grupos CH_2COOH . Los grupos NH_2 de, por ejemplo, polivinilaminas o polialquilenimininas pueden estar sustituidas con uno o dos grupos CH_2COOH por cada átomo de N, preferentemente con dos grupos CH_2COOH por cada átomo de N.

La cantidad de grupos CH_2COOH en el polímero (C) dividida por la potencial cantidad total de grupos CH_2COOH , suponiendo un grupo CH_2COOH por cada grupo NH y dos grupos CH_2COOH por cada grupo NH_2 , se denominará también "grado de sustitución" en el contexto de la presente invención.

El grado de sustitución puede determinarse, por ejemplo, determinando el índice amina (valores de amina) del polímero (C) y su poliamina respectiva antes de la conversión a polímero (C) sustituido con CH_2COOH , preferentemente según ASTM D2074-07.

Los ejemplos de poliaminas son polivinilamina, polialquilenpoliamina y, en particular, polialquilenimininas tales como polipropilenimininas y polietilenimina.

Dentro del contexto de la presente invención, las polialquilenpoliaminas se entienden preferentemente como aquellos polímeros que comprenden al menos 6 átomos de nitrógeno y al menos cinco unidades alquilenas $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, preferentemente unidades alquilenas $\text{C}_2\text{-C}_3$, por cada molécula, por ejemplo, pentaetilenhexamina, y en particular polietilenimininas con 6 a 30 unidades de etileno por cada molécula. En el contexto de la presente invención, debe entenderse que las polialquilenpoliaminas significan aquellos materiales poliméricos que se obtienen por homo- o co-polimerización de una o más iminas cíclicas, o por injerto de un (co)polímero con al menos una imina cíclica. Los ejemplos son las polivinilaminas injertadas con etilenimina y las poliimidoaminas injertadas con etilenimina.

Los polímeros (C) preferentes son polialquilenimininas tales como polietilenimininas y polipropilenimininas, siendo preferentes las polietilenimininas. Las polialquilenimininas, tales como polietilenimininas y polipropilenimininas, pueden ser lineales, esencialmente lineales o ramificadas.

En una realización de la presente invención, las polietileniminas se seleccionan de entre polietileniminas altamente ramificadas. Las polietileniminas altamente ramificadas se caracterizan por su alto grado de ramificación (DB). El grado de ramificación puede determinarse, por ejemplo, mediante espectroscopia ^{13}C -RMN, preferentemente en D_2O , y se define como se indica a continuación:

$$5 \quad \text{DB} = \text{D} + \text{T}/\text{D} + \text{T} + \text{L}$$

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

En el contexto de la presente invención, las polietileniminas altamente ramificadas son polietileniminas con un DB comprendido en el intervalo de 0,25 a 0,90.

- 10 En una realización de la presente invención, la polietilenimina se selecciona de entre polietileniminas altamente homogéneas (homopolímeros) con un peso M_w molecular promedio comprendido en el intervalo de 600 a 75.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 800 a 25.000 g/mol.

- 15 En otra realización de la presente invención, las polietileniminas se seleccionan de entre copolímeros de etilenimina, tales como copolímeros de etilenimina con al menos una diamina con dos grupos NH_2 por cada molécula distinta de etilenimina, por ejemplo, propilenimina, o con al menos un compuesto con tres grupos NH_2 por cada molécula tal como melamina.

En una realización de la presente invención, el polímero (C) se selecciona de entre polietileniminas ramificadas, parcial o totalmente sustituidas con grupos CH_2COOH , parcial o totalmente neutralizados con Na^+ .

- 20 En el contexto de la presente invención, el polímero (C) se usa en una forma modificada covalentemente, y específicamente de manera que, en total, hasta como máximo el 100% en moles, preferentemente en total del 50 al 98% en moles, de los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios y secundarios del polímero (C) (donde los porcentajes se basan en los átomos de N totales de los grupos amino primarios y secundarios en el polímero (C)) han reaccionado con al menos un ácido carboxílico tal como, por ejemplo, $\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$, o al menos un equivalente de ácido cianhídrico (o una sal del mismo) y un equivalente de formaldehído. En el contexto de la presente solicitud, dicha reacción (modificación) puede ser de esta manera, por ejemplo, una alquilación. Más
25 preferentemente, hasta como máximo el 100% en moles, preferentemente en total del 50 al 99% en moles de los átomos de nitrógeno de los grupos amino primarios y secundarios del polímero (C) han reaccionado con formaldehído y ácido cianhídrico (o una sal del mismo), por ejemplo, mediante una síntesis de Strecker. Los átomos de nitrógeno terciarios de polialquilenimina que pueden formar la base del polímero (C) generalmente no presentan un grupo CH_2COOH .
30

- El polímero (C) puede tener, por ejemplo, un peso (M_n) molecular promedio de al menos 500 g/mol; preferentemente, el peso molecular promedio del polímero (C) está comprendido en el intervalo de 500 a 1.000.000 g/mol, de manera particularmente preferente de 800 a 50.000 g/mol, determinado mediante la determinación de los índices amina (valores de amina), por ejemplo según ASTM D2074-07, de la poliamina respectiva antes y después
35 de la alquilación y el cálculo del número respectivo de grupos CH_2COOH . El peso molecular se refiere a la sal de sodio respectiva.

- En soluciones acuosas según la invención, los grupos CH_2COOH del polímero (C) están parcial o totalmente neutralizados con cationes de metales alcalinos. Los grupos COOH no neutralizados pueden ser, por ejemplo, el ácido libre. Es preferente que del 90 al 100% en moles de grupos CH_2COOH del polímero (C) estén en forma neutralizada.
40

Es preferente que los grupos CH_2COOH neutralizado del polímero (C) se neutralicen con el mismo metal alcalino que el agente complejante (A).

Los grupos CH_2COOH del polímero (C) pueden neutralizarse, parcial o totalmente, con cualquier tipo de cationes de metales alcalinos, preferentemente con K^+ y de manera particularmente preferente con Na^+ .

- 45 En una realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención tienen un contenido total de sólidos comprendido en el intervalo del 40 al 70%, preferentemente del 48 al 60%. El contenido de sólidos se determina midiendo la capacidad de unión de Fe^{3+} mediante titulación. La adición de sal (D) se tiene en cuenta mediante un cálculo.

Las soluciones acuosas según la presente invención contienen, además

- 50 (D) al menos una sal de metal alcalino de un ácido orgánico, en el que dicho ácido se selecciona de entre ácidos di- y preferentemente mono-carboxílicos.

Los ejemplos de ácido dicarboxílico son ácido tartárico, ácido adípico, ácido glutámico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido málico. Las sales de ácidos dicarboxílicos pueden seleccionarse de entre las sales de metales mono- y preferentemente di- alcalinos.

5 Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos son ácido fórmico y ácido acético y ácido láctico, siendo preferentes el ácido acético y el ácido fórmico.

Los metales alcalinos adecuados son litio, rubidio, el preferente es sodio y el potasio es particularmente preferente.

Los ejemplos preferentes de la sal (D) son acetato de potasio y formiato de potasio.

En una realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención contienen

10 en el intervalo del 10 al 50% en peso del agente complejante (A), preferentemente del 12,5 al 40% en peso, más preferentemente del 20 al 35% en peso;

en el intervalo del 10 al 50% en peso del agente complejante (B), preferentemente del 12,5 al 40% en peso, más preferentemente del 20 al 35% en peso;

en el intervalo de cero al 5% en peso de polímero (C), preferentemente del 0,05 al 1% en peso, incluso más preferentemente del 0,1 al 0,5% en peso;

15 en el intervalo de cero al 30% en peso de sal (D), preferentemente del 1 al 10% en peso,

en la que los porcentajes se refieren a los sólidos totales de la solución acuosa respectiva.

20 En una realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención pueden tener una viscosidad dinámica comprendida en el intervalo de 100 a 400 mPa·s, preferentemente de 200 a 350 mPa·s, cada una determinada según la norma DIN 53018-1:2008-09 a 25°C. La forma de determinación preferente es el husillo 31.

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

25 En una realización de la presente invención, las formulaciones acuosas según la invención están libres de fosfatos. La expresión "libre de fosfato" en el contexto de la presente invención se referirá a formulaciones que contienen el 0,5% en peso o menos de fosfatos inorgánicos, incluyendo, pero sin limitarse a, tripolifosfato de sodio ("STPP"). El porcentaje se refiere al contenido total de sólidos de la formulación acuosa respectiva según la presente invención, y puede determinarse mediante procedimientos gravimétricos.

30 Las formulaciones acuosas según la presente invención exhiben una tendencia extremadamente baja a tener precipitados sólidos, tales como del agente complejante (A) o del agente complejante (B) o de otros sólidos. Por lo tanto, pueden almacenarse y transportarse en tuberías y/o recipientes sin ningún residuo, incluso a temperaturas cercanas al punto de congelación de la formulación acuosa respectiva según la invención. Además, pueden ser bombeadas y enviadas fácilmente debido a sus ventajosas propiedades reológicas. Preferentemente, el transporte en una tubería o un recipiente en el contexto de la presente invención no se refiere a partes de la planta en las que se fabrican el agente complejante (A) o el agente complejante (B), ni se refiere a edificios de almacenamiento que forman parte de la planta de producción respectiva en la que se ha fabricado el agente complejante (A) o el agente complejante (B). Los recipientes pueden seleccionarse, por ejemplo, de entre tanques, botellas, carros, contenedores de carretera y vagones cisterna. Las tuberías pueden tener cualquier diámetro, por ejemplo, comprendido en el intervalo de 5 cm a 1 m, y pueden estar realizadas en cualquier material que sea estable a la solución alcalina del agente complejante (A) y (B). El transporte en tuberías puede incluir también bombas que forman parte del sistema de transporte global.

45 Preferentemente, las formulaciones acuosas según la presente invención no dañan los polímeros sólidos, especialmente no los polímeros que son susceptibles de transformaciones hidrolíticas. Dichos polímeros pueden almacenarse en contacto estrecho con las formulaciones acuosas según la presente invención. Un ejemplo de dichos polímeros es el poli(alcohol vinílico).

50 Preferentemente, las formulaciones acuosas según la invención comprenden al menos un plastificante. El plastificante mejora la estabilidad de almacenamiento de las formulaciones acuosas en un recipiente compuesto de polímero. El plastificante se elige de manera que el plastificante funcione como suavizante para el polímero del que está compuesto el recipiente. Los plastificantes preferentes para su uso en las formulaciones acuosas almacenadas en los recipientes compuestos de poli(alcohol vinílico) son, por ejemplo, glicerol, etilenglicol,

dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, sorbitol y mezclas de los mismos. La cantidad preferente de plastificante es del 0,01% en peso al 1,0% en peso en base al peso total de la formulación acuosa.

Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento de preparación de formulaciones acuosas según la presente invención, al que se hace referencia también en adelante como proceso de la invención. El proceso de la invención comprende la etapa de combinar el agente complejante (A) con el agente complejante (B). En realizaciones en las que debe añadirse el polímero (C), es posible añadir el polímero (C) como un sólido o preferentemente como una solución acuosa. En realizaciones en las que debe añadirse la sal (D), es posible añadir la sal (D) como un sólido o preferentemente como una solución acuosa. El orden de adición de los componentes agente complejante (A), agente complejante (B) y, si se desea, una o más sales (D) y/o polímero (C) no es crítico. Sin embargo, es preferente cargar un recipiente con una solución acuosa de agente complejante (A) y a continuación añadir el agente complejante (B) y, a continuación, opcionalmente, una o más sales (D), o cargar un recipiente con una solución acuosa del agente complejante (A) y a continuación añadir la sal opcional (D) y a continuación el agente complejante (B), o cargar un recipiente con una solución acuosa de agente complejante (A) y a continuación añadir el agente complejante (B) y, opcionalmente, una o más sales (D) simultáneamente, y, en cada caso opcionalmente, polímero (C). En una realización preferente, un recipiente se carga con una solución acuosa de agente complejante (A) y a continuación se añaden el agente complejante (B) sólido y la sal (D) sólida y, opcionalmente, el polímero (C). En otras realizaciones preferentes, un recipiente se carga con una solución acuosa de agente complejante (A). A continuación, se añaden soluciones acuosas de agente complejante (B) y, opcionalmente, una o más sales (D) y, opcionalmente, polímero (C). En otra realización preferente, un recipiente se carga con una solución acuosa de agente complejante (B). A continuación, se añade agente complejante (A) sólido seguido de la adición de una solución acuosa de, opcionalmente, una o más sales (D) y, opcionalmente, una solución acuosa de polímero (C).

La sal (D) puede ser añadida como tal o puede ser generada *in situ*. La síntesis *in situ* de la sal (D) puede conseguirse añadiendo el ácido respectivo, por ejemplo, el ácido carboxílico o el ácido dicarboxílico respectivo, y un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Por ejemplo, el formiato de potasio puede añadirse como sólido o como solución acuosa, o el formiato de potasio puede sintetizarse añadiendo ácido fórmico e hidróxido de potasio.

En una realización específica, un recipiente se carga con una solución acuosa de agente complejante (A). A continuación, se añade una solución acuosa de polímero (C), seguido de la adición de una solución acuosa de agente complejante (B). Después, la sal (D) se genera *in situ* añadiendo el ácido carboxílico o el ácido dicarboxílico respectivo, seguido de la adición de un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

En una realización de la presente invención, el proceso de la invención puede realizarse a una temperatura comprendida en el intervalo de 30 a 85°C, preferentemente de 25 a 50°C. En otra realización de la presente invención, la solución acuosa del agente complejante (A) puede combinarse con el agente complejante (B) y la sal (D) a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada, por ejemplo, en el intervalo de 21 a 29°C.

El proceso de la invención puede realizarse a cualquier presión, por ejemplo, a una presión comprendida en el intervalo de 500 mbar a 25 bar. Es preferente la presión normal.

El proceso de la invención puede realizarse en cualquier tipo de recipiente, por ejemplo, en un reactor de tanque agitado o en una tubería con medios de dosificación de polímero (C), o en un vaso de precipitados, un matraz o una botella.

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

Con el fin de ajustar el valor del pH, si se desea, puede añadirse un ácido orgánico, tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico o un ácido dicarboxílico, tal como ácido adípico, ácido tartárico, ácido málico, ácido maleico o ácido fumárico, o una mezcla de al menos dos de los ácidos anteriores. Es preferente la adición de ácido acético o ácido fórmico. En otras realizaciones, el valor de pH puede ajustarse mediante la adición de una base, por ejemplo, NaOH o KOH.

El proceso de la invención puede llevarse a cabo bajo condiciones que permitan un mezclado rápido, por ejemplo, bajo agitación.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de formulaciones acuosas según la presente invención para el transporte en una tubería o en un recipiente. Preferentemente, el transporte en una tubería o en un recipiente en el contexto de la presente invención no se refiere a las partes de la planta en las que se preparan el agente

complejante (A) o el agente complejante (B), ni se refiere a edificios de almacenamiento que forman parte de la planta de producción respectiva en la que se han preparado el agente complejante (A) o el agente complejante (B). Los recipientes pueden seleccionarse, por ejemplo, de entre tanques, botellas, carros, contenedores de carretera y vagones cisterna. Las tuberías pueden tener cualquier diámetro, por ejemplo, en el intervalo de 5 cm a 1 m, y pueden estar realizadas en cualquier material que sea estable a la solución alcalina del agente complejante (A) y (B). El transporte en tuberías puede incluir también bombas que forman parte del sistema de transporte global.

Las soluciones acuosas según la presente invención pueden usarse para aplicaciones de cuidado doméstico, especialmente para lavavajillas automáticos.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de trabajo.

Ejemplos de trabajo

En el contexto de la presente invención, los porcentajes se refieren a % en peso, a menos que se indique expresamente lo contrario.

Se usaron las siguientes sustancias:

Agente complejante (A.1): sal trisódica de MGDA, proporcionada como solución acuosa al 40% en peso, valor de pH: 13, o como polvo, valor de pH de la solución acuosa al 1% en peso respectiva: 13, humedad residual: 15% en peso

Agente complejante (B.1): sal tetrasódica de L-GLDA, solución acuosa al 47%

Sal (D.1): formiato de potasio, generado in situ mediante la adición de solución acuosa de KOH al 50% y ácido fórmico concentrado

Polímero (C.1): polietilenimina, átomos de N alquilados con grupos CH_2COOH , grado de sustitución: 80,0% en moles, grupos COOH completamente neutralizados con NaOH, ramificados. M_n : 50.000 g/mol, determinado mediante la determinación de los índices de amina del polímero (B.1) y de su polietilenimina respectiva, cada uno determinado según la norma ASTM D2074-07, edición 2007, y cálculo del número respectivo de grupos CH_2COOH . El peso molecular se refiere a la sal de sodio respectiva, estando todos los grupos COOH neutralizados. El polímero (C.1) se aplicó como solución acuosa al 40% en peso.

I. Fabricación de formulaciones acuosas que contienen agentes complejantes (A) y (B) según la invención

1.1 Fabricación de una solución acuosa que contiene (A.1), (B.1), (C.1) y (D.1)

Un matraz de 250 ml se cargó con 60 g de una solución al 40% de agente complejante (A.1). A continuación, se añadieron 0,3 g de una solución acuosa al 40% de polímero (C.1) y se agitó durante 1 minuto. A continuación, se añadieron 51,1 g de una solución acuosa al 47% de agente complejante (B.1) y se agitó durante 1 minuto. Después, se añadieron 10,67 g de una solución acuosa al 50% de KOH y se agitó durante un minuto y, a continuación, se añadieron 6,02 g de ácido fórmico concentrado en 15 minutos, de manera que se formó formiato de potasio (D.1). *in situ*. La formulación obtenida de esta manera se agitó durante una hora y, a continuación, se eliminaron 28,09 g de agua mediante evaporación a 90°C a presión normal y bajo aire.

La formulación de la invención obtenida de esta manera tenía una viscosidad de 370 mPa·s (25°C) y una densidad de 1,47 kg/l (23°C).

La formulación de la invención obtenida de esta manera podría almacenarse a -7°C durante más de 3 semanas sin turbidez.

REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n acuosa con un contenido de la suma de los contenidos de agente complejante (A) y de agente complejante (B) comprendido en el intervalo del 40% al 60%, que contiene
 - 5 (A) un agente complejante seleccionado de entre 3cido metilglicina diac3tico (MGDA) que est3 al menos parcialmente neutralizado con metal alcalino, y al menos un agente complejante distinto de MGDA seleccionado de entre
 - (B) 3cido glut3mico-3cido diac3tico (GLDA) que est3 al menos parcialmente neutralizado con metal alcalino y, opcionalmente,
 - 10 (C) un pol3mero que se selecciona de entre poliaminas, en el que los 3tomos de N est3n parcial o totalmente sustituidos con grupos CH₂COOH, parcial o totalmente neutralizados con cationes de metales alcalinos y, opcionalmente,
 - (D) al menos una sal de metal alcalino de un 3cido org3nico, en el que dicho 3cido se selecciona de entre los 3cidos mono- y di- carbox3licos,
- 15 en la que la relaci3n en peso del agente complejante (A) al agente complejante (B) est3 comprendida en el intervalo de 10:1 a 1:10.
2. Formulaci3n acuosa seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el pol3mero (C) se selecciona de entre polialquileniminas y polivinilaminas, parcial o totalmente sustituidas con grupos CH₂COOH, parcial o totalmente neutralizados con cationes de metales alcalinos.
3. Formulaci3n acuosa seg3n la reivindicaci3n 1 o 2, en la que la sal (D) se selecciona de entre formiato de potasio y acetato de potasio.
- 20 4. Formulaci3n acuosa seg3n cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha formulaci3n acuosa tiene un valor de pH comprendido en el intervalo de 10,5 a 11, determinado en una soluci3n acuosa al 1% en peso.
5. Formulaci3n acuosa seg3n cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relaci3n en peso de agente complejante (A) a agente complejante (B) est3 comprendida en el intervalo de 4:1 a 1:4.
- 25 6. Formulaci3n acuosa seg3n cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relaci3n en peso de agente complejante (A) a agente complejante (B) est3 comprendida en el intervalo de 1,5:1 a 1:1,5.
7. Formulaci3n acuosa seg3n cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha formulaci3n acuosa tiene una viscosidad din3mica comprendida en el intervalo de 100 a 400 mPa·s, determinada seg3n la norma DIN 53018-1:2008-09 a 25°C.
- 30 8. Formulaci3n acuosa seg3n cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha formulaci3n tiene un contenido total de s3lidos comprendido en el intervalo del 40 al 70%.
9. Soluci3n acuosa seg3n cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el agente complejante (B) es esencialmente 3cido L-glut3mico (L-GLDA) que est3 al menos parcialmente neutralizado con metal alcalino.
10. Formulaci3n acuosa seg3n cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene
 - 35 en el intervalo del 10 al 50% en peso de agente complejante (A),
 - en el intervalo del 10 al 50% en peso de agente complejante (B),
 - en el intervalo del cero al 5% en peso de pol3mero (C),
 - en el intervalo del cero al 30% en peso de sal (D),
- porcentajes en referencia a los s3lidos totales de la soluci3n acuosa respectiva.
- 40 11. Formulaci3n acuosa seg3n cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha formulaci3n contiene un 0,5% en peso o menos de fosfatos inorg3nicos, en referencia al contenido total de s3lidos de la formulaci3n acuosa.
12. Formulaci3n acuosa seg3n cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha formulaci3n comprende un plastificante.

13. Procedimiento de preparación de una solución acuosa según al menos una de las reivindicaciones anteriores, que comprende la etapa de combinar una solución acuosa de agente complejante (A) con un agente complejante (B) sólido y sal (D).

5 14. Procedimiento de preparación de una solución acuosa según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las etapas de combinar una solución acuosa de agente complejante (A) con una solución acuosa de agente complejante (B) y una solución acuosa de sal (D).

10 15. Uso de las soluciones acuosas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 para el transporte en una tubería o en un recipiente, excluyendo el transporte en una tubería o en un recipiente a partes de la planta en las que se está preparando el agente complejante (A) o el agente complejante (B), ni se refiere a edificios de almacenamiento que forman parte de la planta de producción respectiva en la que se han preparado el agente complejante (A) o el agente complejante (B).