



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 345 539**

51 Int. Cl.:

C11D 1/835 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 1/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02722210 .8**

96 Fecha de presentación : **13.03.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1483361**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2004**

54

Título: **Soluciones concentradas de peróxido.**

73

Titular/es: **COGNIS IP MANAGEMENT GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.09.2010

72

Inventor/es: **Bonastre Gilabert, Nuria y**
Sánchez, Agustín

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.09.2010

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 345 539 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Soluciones concentradas de peróxido.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere al campo de los detergentes y productos de limpieza para superficies duras, especialmente de las lejías acuosas de peróxido y se refiere a nuevas preparaciones transparentes con viscosidad elevada.

10 **Estado de la técnica**

En el pasado han dado buen resultado tanto en el campo de la higiene y la desinfección como también en el campo de la limpieza de textiles los agentes de blanqueo sobre la base de peróxido de hidrógeno, que disponen de una viscosidad considerable y, por lo tanto, son adecuados, por una parte, para el tratamiento de superficies horizontales, inclinadas y sobre todo verticales y, por otra parte, para la eliminación especial de manchas sobre textiles. La viscosidad de estos agentes hace que el tiempo de contacto entre éstos y las superficies a tratar sea esencialmente mayor que en los productos líquidos habituales, que fluyen rápidamente fuera de la superficie o bien en el caso de textiles penetran en ellos y se distribuyen de esta manera.

Se conocen a partir del estado de la técnica una serie de agentes de blanqueo y detergentes, que presentan tal viscosidad alta deseada. Se conocen, por ejemplo, a partir de la publicación alemana DE-OS 15 67 570 (Henkel) concentrados, por ejemplo, líquidos o pastosos, que contienen oxígeno activo, que se obtienen a través de reacción de pentóxido de fósforo con alcoholes de bajo peso molecular y peróxido de hidrógeno. En la solicitud de patente alemana DE 4202720 A1 (Henkel) se describen formulaciones para el desengomado, decocción y blanqueo de materiales textiles que contienen celulosa, que contienen tensidos aniónicos, alcoholes grasos etoxilados y peróxido de hidrógeno. Sin embargo, los agentes no son adecuados para la limpieza de superficies duras. De acuerdo con la publicación alemana DE 4418847 A1 (Henkel) se pueden producir agentes de bloqueo viscosos a través de la adición de poliglicoléteres de alcohol graso y ésteres de ácido fosfórico etoxilados para obtener soluciones de peróxido de hidrógeno. Por lo demás, se remite a las publicaciones EP 0829532 A1, EP 0916721 A1, EP 1010749 A1 así como WO 98111189 (Procter & Gamble), a partir de las cuales se conocen agentes de blanqueo líquidos a base de peróxidos, que contienen tensidos no iónicos, especialmente aminóxidos. La utilización de mezclas tensídicas de alcanolamidas de ácido graso, alquil éter sulfaten y alquil éter fosfatos para la concentración de soluciones acuosas de peróxido es, además, objeto de la publicación de patente alemana DE 19623571 C2 (Henkel). Por último, en el documento WO 99/019432 (Unilever) se proponen detergentes ácidos, que contienen aminas grasas etoxiladas junto con tensidos aniónicos.

A pesar del amplio estado de la técnica, que se puede reproducir en este lugar solamente a modo de ejemplo, los productos del mercado no son totalmente satisfactorios como anteriormente en lo que se refiere a su capacidad de potencia: la viscosidad o bien es demasiado alta o demasiado baja y se modifica en el transcurso del almacenamiento, el componente tensido no es suficientemente estable frente al oxígeno activo, la contaminación disuelta se deposita de nuevo sobre la superficie y hace que ésta aparezca estropeada, las preparaciones inicialmente transparentes se enturbian en función del tiempo de almacenamiento y la temperatura de almacenamiento y, por último, no se pueden incorporar sustancias de perfume de manera estable.

Por lo tanto, el cometido complejo de la invención consiste en preparar nuevas soluciones de peróxido tanto para la limpieza de superficies duras como también para el blanqueo de textiles, que presentan en el intervalo de 5 a 40°C durante un tiempo de almacenamiento de al menos 4 semanas una viscosidad según Brookfield (Husillo 1, 104 rpm) de al menos 150, con preferencia de 150 a 500 mPas. Las formulaciones deben ser estables químicamente, es decir, que no se modifican debido a reacciones entre el agente oxidante peróxido de hidrógeno y otros ingredientes, aseguran la incorporación estable de perfumes y colorantes y en este caso aparecen transparentes.

50 **Descripción de la invención**

Objeto de la invención son soluciones acuosas concentradas de peróxido que contienen:

- 55 (a) peróxido de hidrógeno
- (b) aminas grasas alcoxiladas y
- (c) alquil sulfatos.

De manera sorprendente se ha encontrado que las soluciones de peróxido obtenidas mediante la utilización de mezclas de aminas grasas alcoxiladas y alquil sulfatos cumplen mucho mejor el perfil complejo de requerimientos en comparación con los productos del estado de la técnica.

65 En particular, tanto a bajas como también a elevadas temperaturas se consigue una viscosidad suficiente, pero no demasiado alta de 150 a 500 mPas, que no se modifica prácticamente durante el tiempo de almacenamiento. La combinación de tensidos se ha revelado como estable a la oxidación frente a la fuente de peróxido y facilita la incorporación estable de perfumes y colorantes. Una característica especial de las formulaciones consiste en que poseen una

ES 2 345 539 T3

apariencia transparente independientemente del tiempo de almacenamiento y de la temperatura de almacenamiento. Estas propiedades ventajosas son mejoradas todavía más a través de la presencia de alquil sulfatos ramificados con preferencia de cadena corta y/o ácidos fosfónicos orgánicos.

5 *Peróxido de hidrógeno*

El peróxido de hidrógeno utilizado como componente (a) se emplea habitualmente como solución acuosa aproximadamente del 30 al 35% en peso.

10 *Aminas grasas alcoxiladas*

Los nuevos agentes contienen como componente (b), es decir, como uno de los dos ingredientes de tensido espesantes obligatorios, tensidos no iónicos del tipo de las aminas grasas alcoxiladas, que siguen con preferencia la fórmula (I),



20 en la que R^1 representa un resto alquilo y/o alquenilo lineal o ramificado con 6 a 22, con preferencia con 12 a 18 átomos de carbono, R^2 representa hidrógeno o un grupo metilo y n representa números de 1 a 50, con preferencia de 5 a 30 y especialmente de 10 a 20. Ejemplos típicos son productos de adición de 1 a 50, con preferencia de 5 a 30 mol de óxido de etileno y/o de 1 a 5 y especialmente de 2 a 3 mol de óxido de propileno a aminas primarias con 6 a 22 átomos de carbono, como por ejemplo capronilamina, caprilamina, caprilamina, laurilamina, miristilamina, cetilamina, estearilamina y behenilamina así como sus mezclas.

25 *Alquil sulfatos*

Como componente (c) y, por lo tanto, como segundo componente tensido obligatorio. Las preparaciones de acuerdo con la invención contienen alquil sulfatos, que siguen con preferencia la fórmula (II),



35 en la que R^3 representa un resto alilo y/o alquenilo lineal o ramificado con 6 a 22, con preferencia con 8 a 10 átomos de carbono y X representa álcali, tierras alcalinas, amonio, alquil amonio, alcanol amonio o glucamonio. Ejemplos típicos son las sales de sodio, de potasio, de amonio y de trietanolamonio de productos de sulfatación de los siguientes alcoholes grasos u oxoalcoholes primarios. Alcohol caprónico, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol caprílico, alcohol láurico, alcohol isotridecílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleico, alcohol estearílico, alcohol isosteárico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol linólico alcohol oleostearílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico y alcohol brasídico así como sus mezclas técnicas. Con preferencia, se emplean los sulfatos del alcohol 2-etilhexílico, de manera que éstos presentan un efecto estabilizador y co-espesante ya en cantidades comparativamente muy pequeñas.

45 *Aminóxidos*

En una forma de realización preferida de la presente invención, los agentes contienen, además de las aminas grasas alcoxiladas y los alquil sulfatos, otros tensidos estables al cloro, con preferencia del tipo de aminóxidos. Los aminóxidos, que se contemplan como componente (d) opcional, representan sustancias conocidas, que reañaden en ocasiones a los tensidos catiónicos, pero en general no a los tensidos no iónicos. Para su fabricación se parte de aminas 50 grasas terciarias, que presentan habitualmente o bien un resto alquilo largo y dos restos alquilo cortos o dos restos alquilo largos y un resto alquilo corto, y se oxida en presencia de peróxido de hidrógeno. Los aminóxidos que se contemplan en el sentido de la invención siguen habitualmente la fórmula (III),



60 en la que R^4 , R^5 y R^6 representan de manera independiente unos de los otros restos alquilo y/o restos alquenilo lineales o ramificados con 6 a 22 átomos de carbono. Con preferencia, se emplean aminóxidos de la fórmula (III), en la que R^4 y R^5 representan restos cocoalquilo de $C_{12/14}$ o bien $C_{12/18}$ y R^6 significa un resto metilo o un resto hidroxietilo. De la misma manera, se prefieren aminóxidos de la fórmula (III), en la que R^4 representa un resto cocoalquilo de $C_{12/14}$ o bien $C_{12/18}$ y R^5 y R^6 tienen el significado de un resto metiletilo o hidroxietilo.

Ácidos fosfónicos orgánicos

65 En otra forma de realización preferida de la invención, los agentes como componente opcional (e) contienen ácidos fosfónicos orgánicos o sus sales. Por ácidos fosfónicos se entienden derivados orgánicos del ácido $EP(O)(OH)_2$; los fosfonatos representan las sales y ésteres de estos ácidos fosfónicos. Los ácidos fosfónicos orgánicos o bien fosfonatos contemplados con preferencia representan compuestos químicos conocidos, que se pueden fabricar, por ejemplo,

ES 2 345 539 T3

por la vía de la reacción de Michaelis-Arbuzov. Ejemplos típicos son ácidos fosfónicos, dado el caso sustituidos con hidroxilo, nitrilo y/o amino, como por ejemplo ácido etilfosfónico, ácido nitrilotris(metilen-fosfónico), ácidos 1-amino o bien 1-hidroxialcan-1,1-difosfónico; el ácido etidróico se puede obtener en el comercio, por ejemplo, bajo la marca Turpinal® SL, ácido aminotris-(metileno-fosfónico) bajo la marca Turpinal® D2 (Cognis). Los ácidos aminoxidfosfónicos representan formadores o bien agentes secuestrantes, que son distribuidos, por ejemplo, por la Firma Boceto/IT bajo la marca Sequion®. Para su fabricación se parte de ácidos aminofosfónicos, que se transforman en aminóxido. En el sentido de la invención se pueden emplear tanto mono como también diaminóxidos en forma de ácidos fosfónicos o bien sus sales; con preferencia, se emplean aminóxidos a base de ácido aminotrimetilenfosfónico.

Soluciones acuosas de peróxido

En otra forma de realización preferida, las soluciones acuosas de peróxido pueden contener los componentes en las siguientes cantidades:

(a) 10 a 30, con preferencia 15 a 25% en peso de peróxido de hidrógeno

(b) 2 a 5, con preferencia 1 a 4% en peso de aminas grasas alcoxiladas

(c) 0,1 a 1, con preferencia 0,3 a 0,7% en peso de sulfato alquílico

(d) 0 a 5, con preferencia 1 a 4% en peso de aminóxidos

(e) 0 a 5, con preferencia 1 a 4% en peso de ácidos fosfónicos orgánicos o sus sales, con la salvedad de que las indicaciones de las cantidades se complementan con agua y, dado el caso, otras sustancias auxiliares o aditivas hasta 100% en peso. Habitualmente los agentes poseen una porción no acuosa de 15 a 40 y con preferencia de 20 a 30% en peso. Se trata, en general, de preparaciones fuertemente ácidas, que presentan un valor pH en el intervalo de 1 a 2.

Sustancias auxiliares y aditivas

Como sustancias auxiliares y aditivas, las soluciones concentradas de peróxido contienen otros tensidos estables a peróxido o bien hidrótrofos, como por ejemplo alquil éter sulfatos, alquil(éter)fosfatos, alquil sulfonatos, alquilbenzozulfonatos, xilolsulfonatos, sarcosinatos, tauride, isetionatos, sulfosuccinatos, ácidos etercarboxílicos, betaínas, ésteres de azúcar y alquiloliglicósidos. Con preferencia, la suma de estos tensidos adicionales representa como máximo el 10% de la cantidad total de tensidos en la receta. Además, los agentes pueden contener perfumes estables a peróxido, blanqueadores ópticos, colorantes y pigmentos en cantidades totales de 0,01 a 0,5% en peso con relación a los agentes. A los perfumen conocidos resistentes a peróxido pertenecen, por ejemplo, alcoholes monoterpénicos monocíclicos y bicíclicos así como sus ésteres con ácido acético o ácido propiónico (por ejemplo, isoborneal, aceite de dihidroterpeno, isobornilacetato, dihidroterpenilacetato). En los blanqueadores ópticos se puede tratar, por ejemplo, de la sal potásica del ácido 4,4'-bis-(1,2,3-triaxolil)-(2-)-stilbin-2,2-sulfónico, que se distribuye bajo la designación de marca Phorwite® BHC 766. Como pigmentos colorantes se contemplan, entre otros, clorofalocianina (Pigmosol® Green, Hostaphine® Green) o Solar Yellow BG 300 amarillo (Sandoz). La fabricación de los agentes de acuerdo con la invención se realiza por medio de agitación. Dado el caso, el producto obtenido se puede decantar o filtrar para la separación de cuerpos extraños.

Aplicabilidad industrial

Las nuevas soluciones acuosas de peróxido presentan una viscosidad suficiente, pero no demasiado alta y, por lo tanto, se pueden emplear, en el sentido de otros objetos de la invención, como detergentes para superficies duras o blanqueadores para textiles y fibras. Un último objeto de la invención se refiere a la utilización de mezclas de aminas grasas alcoxiladas y alquilsulfatos como agente espesante para preparaciones acuosas de peróxido de hidrógeno, de manera que estas mezclas pueden contener opcionalmente todavía alquilsulfatos y/o ácidos fosfónicos orgánicos o sus sales. La cantidad de empleo de las mezclas puede ser de 1 a 10, con preferencia de 2 a 8 y especialmente de 3 a 6% en peso, con relación a la formulación final.

Ejemplos

Ejemplo 1, ejemplos comparativos V1 a V4

Se concentraron preparaciones de peróxido de hidrógeno con diferentes mezclas de tensidos. Se evaluaron la viscosidad, la estabilidad y la apariencia exterior después de un almacenamiento de 4 semanas a 5, 20 y 40°C, respectivamente. La viscosidad se determinó de acuerdo con el método de Brookfield (Husillo 1, 100 rpm) y, en cambio, la apariencia se evaluó óptimamente. Los resultados se resumen en la Tabla 1, Ejemplo 1 de acuerdo con la invención, los ejemplos V1 a V4 sirven para comparación.

ES 2 345 539 T3

TABLA 1

Composición y viscosidad de soluciones concentradas de peróxido					
Composición	1	V1	V2	V3	V4
Peróxido de hidrógeno, 30 % en peso	81,2	81,2	81,2	81,2	81,2
C _{12/18} -cocoamina + 10EO	3,6	-	-	3,6	4,0
Bis-stearilhidroxietilaminóxido	2,0	3,6	5,6	2,0	2,0
2-etilhexilsulfato-sal de sodio	0,4	0,4	0,4	-	-
Ácido etidróico	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
EDTA	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Aceite de perfume	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Agua hasta completar 100					
Viscosidad después de 4 semanas de almacenamiento [mPas]					
- a 5°C	160	100	110	120	120
- a 20°C	320	250	260	280	280
- a 40°C	182	-	-	-	-
Apariencia después de 4 semanas de almacenamiento					
- a 5°C	Transp.	Opaca	Opaca	Opaca	Opaca
- a 20°C	Transp.	Transp.	Transp.	Transp.	Transp.
- a 40°C	Transp.	Opaca	Opaca	Opaca	Opaca

Discusión de los resultados

- En el sentido de la invención, se obtuvieron preparaciones concentradas de peróxido de hidrógeno, que aparecían como estables y transparentes durante todo el tiempo de almacenamiento y en el intervalo de temperaturas de 5 a 40 presentaban una viscosidad según Brookfield (husillo 1, 100 rpm) de al menos 150 mPas.
- Una comparación de la receta de acuerdo con la invención del ejemplo 1 con el ejemplo comparativo V1, que no contenía aminas grasas alcoxladas, mostró que no se alcanzó el nivel de viscosidad. La receta comparativa se enturbió tanto a bajas como también a elevadas temperaturas.
- La receta comparativa V2 no contenía tampoco etoxilatos, pero el contenido total de tensidos era tan alto como en el ejemplo 1, lo que solamente condujo, sin embargo, a una subida incremental de la viscosidad.
- La receta comparativa V3 prescindió, en oposición al ejemplo 1, del contenido de alquilsulfato. La viscosidad era, en efecto, un poco más alta que en los ejemplos comparativos V1 y V2, pero siempre todavía claramente por debajo del nivel del ejemplo 1. Las formulaciones se volvieron turbias a altas y bajas temperaturas.
- Por último, la receta comparativa V4 no contenía tampoco alquil sulfato, pero el contenido total de tensido era de nuevo tan alto como en el ejemplo 1. Sin embargo, no se estableció ninguna diferencia con el ejemplo V4.

REIVINDICACIONES

1. Soluciones acuosas concentradas de peróxido de hidrógeno, que contienen:

- (a) peróxido de hidrógeno
- (b) aminas grasas alcoxiladas y
- (c) alquil sulfatos.

2. Agentes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque presentan en el intervalo de temperatura de 5 a 40°C una viscosidad según Brookfield (Husillo 1, 100 rpm) de 150 a 500 mPas.

3. Agentes de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizados** porque presentan la viscosidad de 150 a 500 mPas durante un periodo de almacenamiento de al menos 4 semanas.

4. Agentes de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque son transparentes.

5. Agentes de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque como componente (b) contienen aminas grasas alcoxiladas de la fórmula (I)



en la que R¹ representa un resto alquilo y/o alqueno lineal o ramificado con 6 a 22, R² representa hidrógeno o un grupo metilo y n representa números de 1 a 50.

6. Agentes de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados** porque como componente (c) contienen alquil sulfatos de la fórmula (II)



en la que R³ representa un resto alilo y/o alqueno lineal o ramificado con 6 a 22, y X representa álcali, tierras alcalinas, amonio, alquil amonio, alcohol amonio o glucamonio.

7. Agentes de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizados** porque contienen alquil sulfatos de la fórmula (III), en la que R³ representa un resto 2-etilhexilo.

8. Agentes de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados** porque como otro componente (d) contienen aminóxidos.

9. Agentes de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizados** porque como componente (d) contienen aminóxidos de la fórmula (III)



en la que R⁴, R⁵ y R⁶ representan de manera independiente unos de los otros restos alquilo y/o restos alqueno lineales o ramificados con 6 a 22 átomos de carbono.

10. Agentes de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizados** porque como otro componente (e) contienen ácidos fosfónicos orgánicos o sus sales.

11. Agentes de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizados** porque contienen

- (a) 10 a 30, con preferencia 15 a 25% en peso de peróxido de hidrógeno
- (b) 2 a 5, con preferencia 1 a 4% en peso de aminas grasas alcoxiladas
- (c) 0,1 a 1, con preferencia 0,3 a 0,7% en peso de sulfato alquílico
- (d) 0 a 5, con preferencia 1 a 4% en peso de aminóxidos

(e) 0 a 5, con preferencia 1 a 4% en peso de ácidos fosfónicos orgánicos o sus sales, con la salvedad de que las indicaciones de las cantidades se complementan con agua y, dado el caso, otras sustancias auxiliares o aditivas hasta 100% en peso.

ES 2 345 539 T3

12. Agentes de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizados** porque presentan una porción no acuosa de 15 a 40% en peso.

5 13. Agentes de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizados** porque presentan un valor pH en el intervalo de 1 a 2.

14. Utilización de soluciones acuosas concentradas de peróxido de acuerdo con la reivindicación 1 para la limpieza de superficies duras.

10 15. Utilización de soluciones acuosas concentradas de peróxido de acuerdo con la reivindicación 1 para el blanqueo de textiles y fibras.

15 16. Utilización de mezclas de aminas grasas alcoxiladas y alquil sulfatos como agentes espesantes para preparaciones acuosas de peróxido de hidrógeno.

17. Utilización de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizada** porque las mezclas contienen, además, alquil sulfatos y/o ácidos fosfónicos orgánicos o sus sales.

20 18. Utilización de acuerdo con la reivindicación 16 y/o 17, **caracterizada** porque las mezclas se emplean en cantidades de 1 a 10% en peso -con relación a la formulación final-.

25

30

35

40

45

50

55

60

65