



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 116**

51 Int. Cl.:
C08F 220/00 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04797919 .0**
96 Fecha de presentación : **16.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1687347**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.08.2006**

54 Título: **Copolímeros solubles en agua de monómeros de óxido de polialquileno monoetilénicamente insaturado y monómeros bipolares que contienen al menos un átomo de nitrógeno.**

30 Prioridad: **20.11.2003 US 523305 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.05.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Boeckh, Dieter;**
Pfeiffer, Thomas;
Becker, Stefan;
Guzmán, Marcus;
Reddy, Parmod Kakumanu y
Aiken Iii, John Davis

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 358 116 T3

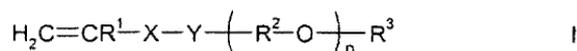
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Copolímeros solubles en agua de monómeros de óxido de polialquileno monoetilénicamente insaturado y monómeros bipolares que contienen al menos un átomo de nitrógeno

La presente invención se refiere a nuevos copolímeros solubles en agua que contienen copolimerizados

- 5 (a) 60 a 99 % en peso de por lo menos un monómero de óxido de polialquileno monoetilénicamente insaturado de la fórmula general I



en la cual las variables tienen el siguiente significado:

- 10 X es -CH₂- o -C(O)-, cuando Y representa -O-; es -C(O)-, cuando Y representa -NH-; es -O- o -O-(CH₂)₄-, cuando Y representa un enlace químico;
- Y es -O-, -NH- o un enlace químico;
- R¹ es hidrógeno o metilo;
- R² son radicales alquileo C₂-C₄, los cuales pueden ser iguales o diferentes así como lineales o ramificados, donde sin embargo por lo menos 50% de los radicales R² representan etileno;
- 15 R³ es alquilo C₁-C₂₂, fenilo, p-(alquil C₁-C₁₂)fenilo o hidrógeno;
- n es un número entero de 6 a 50,

- 20 (b) 1 a 40 % en peso de por lo menos un monómero dipolar no cuaternizado que contiene por lo menos un átomo de nitrógeno, elegido de entre el grupo de N-vinilpirrolidonas, N-vinilimidazoles, N-vinilcaprolactamas, vinilpiridinas, N-vinilformamidas, N-vinilacetamidas, ésteres básicos del ácido acrílico con aminoalcoholes, ésteres de básicos del ácido metacrílico con aminoalcoholes, N,N-di(alquil C₁-C₄)amino(alquil C₂-C₆)amidas del ácido acrílico y N,N-di(alquil C₁-C₄)amino(alquil C₂-C₆)amidas del ácido metacrílico,

(c) 0 a 39 % en peso de otros monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados y

(d) 0 a 10 % en peso de otros monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados

y que exhiben un peso molecular promedio M_w de 2 000 a 500 000 D.

- 25 Además la invención se refiere al empleo de estos copolímeros como agente dispersante y agente secuestrante para materiales pigmentados, como aditivo para detergentes, agentes para el pretratamiento de lavado, agentes limpiadores para superficies duras, agentes para el lavado de los dientes y agentes para el cuidado corporal así como sustancias auxiliares para el procesamiento de textiles, producción y procesamiento de papel y procesos de remoción de la tinta.

- 30 En no menor grado, la invención se refiere a formulaciones de detergentes que contienen estos copolímeros.

- 35 Por regla general, las manchas que contienen pigmentos, en particular aquellas que fueron generadas por los componentes colorantes de té, café o también pasto, son eliminadas sólo difícilmente de los textiles y superficies duras. También este problema se refiere al campo del cuidado dental. Además es de importancia la eliminación de materiales pigmentados de sustratos también en procesos técnicos, como el procesamiento de textiles, el procesamiento y producción de papel así como procesos de remoción de la tinta. Por regla general, los agentes empleados hasta ahora para este propósito, no son satisfactorios.

En la JP-A-1999/208098 se describe el empleo como receptores de colorante para el revestimiento de papeles de inyección de tinta de copolímeros de N-vinilimidazoles y (met)acrilatos de metilpolietilenglicol, los cuales contienen copolimerizado 90 a 95 % molar del monómero de N-vinilimidazol.

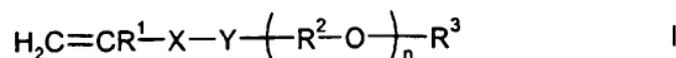
A partir de la JP-A-1986/26608 se conocen dispersiones acuosas de pigmentos para agentes de cobertura, las cuales contienen como copolímero de agente dispersante 48 o 46 % en peso de metacrilato de polietileno o propilenglicol, 50 % en peso de N-vinilpirrolidona o N-vinilimidazol y adicionalmente 2 o 4 % en peso de monómeros de (met)acrilato que contienen grupos amonio cuaternarios.

- 5 También en la JP-A-2001/31885 se describen agentes dispersantes para pigmentos, los cuales representan copolímeros de N,N-dimetilaminopropilacrilamida o N-vinilimidazol, metacrilato de metilpolietilenglicol y 65 o 75 % en peso, referido al respectivo copolímero, de un macromonómero a base de metacrilato de polimetilo o de un polímero de metacrilato de metilo/metacrilato de 2-hidroxietilo con en cada caso un grupo terminal metacrililo.

10 La presente invención centró su objetivo en poner a disposición polímeros que sean adecuados como agentes dispersantes para suciedad que contiene pigmentos.

En consecuencia se encontraron copolímeros solubles en agua que contienen copolimerizados

(a) 60 a 99 % en peso de por lo menos un monómero de óxido de polialquileo monoetilénicamente insaturado de la fórmula general I



15 en la cual las variables tienen el siguiente significado:

X es -CH₂ - o -C(O)-, cuando Y representa -O-; es -C(O)-, cuando Y representa -NH-; es -O- o -O-(CH₂)₄-, cuando Y representa un enlace químico;

Y es -O-, -NH- o un enlace químico;

R¹ es hidrógeno o metilo;

20 R² son radicales alquileo C₂-C₄, los cuales pueden ser iguales o diferentes así como lineales o ramificados, donde sin embargo por lo menos 50% de los radicales R² representan etileno;

R³ es alquilo C₁-C₂₂, fenilo, p-(C₁-C₁₂-alquil)fenilo o hidrógeno;

n es un número entero de 6 a 50,

25 (b) 1 a 40 % en peso de por lo menos un monómero dipolar que contiene nitrógeno no cuaternizado, elegido de entre el grupo de N-vinilpirrolidonas, N-vinilimidazoles, N-vinilcaprolactamas, vinilpiridinas, N-vinilformamidas, N-vinilacetamidas, ésteres básicos del ácido acrílico con aminoalcoholes, ésteres básicos del ácido metacrilico con aminoalcoholes, N,N-di(C₁-C₄-alquil)amino(C₂-C₆-alquil)amidas del ácido acrílico y N,N-di(C₁-C₄-alquil)amino(C₂-C₆-alquil)amidas del ácido metacrilico,

(c) 0 a 39 % en peso de otros monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados y

30 (d) 0 a 10 % en peso de otros monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados

y exhiben un peso molecular promedio M_w de 2000 a 500 000 D.

Los copolímeros preferidos acordes con la invención contienen como componente copolimerizado (a) monómeros de óxido de polialquileo monoetilénicamente insaturados de la fórmula I, en la cual las variables tienen el siguiente significado:

35 X -C(O)-;

Y -NH- y sobre todo -O-;

R¹ hidrógeno y sobre todo metilo;

R² radicales alquileo C₂-C₄, los cuales pueden ser iguales o diferentes así como lineales o ramificados, donde sin embargo por lo menos 70%, en particular por lo menos 85% de los radicales R² representan etileno; de modo particularmente preferido R² significa etileno;

R³ alquilo C₁-C₄ o hidrógeno, en particular hidrógeno y sobre todo metilo;

5 n un número entero de 8 a 35 sobre todo 10 a 30 y de modo particularmente preferido 15 a 25.

De modo correspondiente, los monómeros (a) son en la fórmula:

10 - Productos de reacción de ácido (met)acrílico con polialquilenglicoles, los cuales no están bloqueados por grupos terminales, están bloqueados en un extremo por grupos terminales que son radicales alquilo, fenilo o alquilfenilo, están aminados por un extremo o están bloqueados en un extremo por grupos terminales que son radicales alquilo, fenilo o alquilfenilo y están aminados por un extremo, por consiguiente ésteres del ácido (met)acrílico ((met)acrilatos) y (met)acrilamidas;

- viniléteres de polialquilenglicoles, que no están bloqueados por grupos terminales o están bloqueados en un extremo por grupos terminales que son radicales alquilo, fenilo o alquilfenilo;

15 - aliléteres de polialquilenglicoles, no están bloqueados por grupos terminales o están bloqueados en un extremo por grupos terminales que son radicales alquilo, fenilo o alquilfenilo.

En ello, las (met)acrilamidas son monómeros preferidos (a) y particularmente preferidos son los acrilatos y sobre todo los metacrilato monómeros (a).

Como ejemplos particularmente adecuados para los monómeros (a) se mencionan:

20 - (met)acrilato y (met)acrilamida de metilpolietilenglicol, (met)acrilato y (met)acrilamida de metilpoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), (met)acrilato y (met)acrilamida de etilpolietilenglicol y (met)acrilato y (met)acrilamida de etilpoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) con en cada caso 6 a 50, preferiblemente 8 a 35, particularmente preferido 10 a 30 y muy particularmente preferido 15 a 25 unidades de óxido de alquileo, donde se prefieren acrilato de metilpolietilenglicol y particularmente metacrilato de metilpolietilenglicol;

25 - polietilenglicolmonoviniléter, metilpolietilenglicolmonoviniléter y mono(viniloxibutil)polietilenglicol con en cada caso 6 a 50, preferiblemente 8 a 35, particularmente preferido 10 a 30 y muy particularmente preferido 15 a 25 unidades de óxido de alquileo;

- polietilenglicolmonoaliléter y metilpolietilenglicolmonoaliléter con en cada caso 6 a 50, preferiblemente 8 a 35, particularmente preferido 10 a 30 y muy particularmente preferido 15 a 25 unidades de óxido de alquileo.

30 La fracción del monómero (a) en los copolímeros acordes con la invención es de 60 a 99 % en peso, preferiblemente 70 a 97 % en peso, particularmente preferido 80 a 96 % en peso y muy particularmente preferido 90 a 95 % en peso.

Para los copolímeros acordes con la invención son monómeros (b) particularmente adecuados N-vinillactamas, N-vinilimidazoles, vinilpiridinas, N-vinilamidas y ésteres y amidas básicas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.

En particular se mencionan como ejemplos de monómeros (b) particularmente adecuados:

35 - N-vinillactamas de lactamas con anillos de 5 a 7 miembros, como N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama y N-viniloxazolidona;

- N-vinilimidazoles, es decir N-vinilimidazol en si mismo y sus derivados como en particular derivados alquilo C₁-C₅, como N-vinil-2-metilimidazol, N-vinil-4-metilimidazol, N-vinil-5-metilimidazol, N-vinil-2-etilimidazol, N-vinilimidazolina, N-vinil-2-metilimidazolina y N-vinil-2-etilimidazolina;

40 - vinilpiridinas, como 4-vinilpiridina y 2-vinilpiridina;

- N-vinilamidas de ácidos carboxílicos C₁-C₁₈ saturados, como N-vinilformamida y N-vinilacetamida;

- ésteres básicos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados como en particular los ésteres de ácidos mono carboxílicos C₃-C₆ α, β insaturados, sobre todo ácido acrílico y ácido metacrílico con aminoalcoholes sobre todo N,N-di(C₁-C₄-alquil)amino-C₂-C₆-alcoholes, como acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato

de dimetilaminopropilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminopropilo, acrilato de dimetilaminobutilo y acrilato de dietilaminobutilo;

- 5 - amidas básicas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular las N,N-di(C₁-C₄-alquil)amino (C₂-C₆-alquil)amidas de ácidos monocarboxílicos C₃-C₆ α, β insaturados, sobre todo ácido acrílico y ácido metacrílico, como dimetilaminoetilacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilamida, dietilaminoetilacrilamida, dietilaminoetilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, dietilaminopropilacrilamida y dietilaminopropilmetacrilamida.

- 10 Son monómeros preferidos (b) N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilimidazol, 4-vinilpiridina, N-vinilformamida y ésteres y amidas básicos del ácido (met)acrílico, en particular (met)acrilatos de N,N-di(C₁-C₄-alquil)aminoetilo, N,N-di(C₁-C₄-alquil)aminoetil(met)acrilamidas, (met)acrilatos de N,N-di(C₁-C₄-alquil)aminopropilo y N,N-di(C₁-C₄-alquil)aminopropil(met)acrilamidas, entre las cuales se distinguen en particular (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo y N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida.

Son monómeros (b) particularmente preferidos N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol y combinaciones de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol.

- 15 La fracción del monómero (b) en los copolímeros acordes con la invención es de 1 a 40 % en peso, preferiblemente 2 a 30 % en peso, particularmente preferido 4 a 20 % en peso y muy particularmente preferido 5 a 15 % en peso.

Los copolímeros acordes con la invención pueden contener como componentes opcionales (c), monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados.

Son monómeros (c) adecuados por ejemplo:

- 20 - Ésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados sobre todo ácido acrílico y ácido metacrílico con alcoholes C₁-C₂₂ monovalentes, en particular alcoholes C₁-C₁₆, así como hidroxialquilésteres de ácidos carboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados, sobre todo ácido acrílico y ácido metacrílico, con alcoholes C₂-C₄ y equivalentes, como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de sec.-butilo, (met)acrilato de tert.-butilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de hidroxipropilo;
- 25

-amidas de ácidos carboxílicos C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados, sobre todo ácido acrílico y ácido metacrílico, con aminas C₁-C₁₂ primarias y secundarias, como (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida y N-butil(met)acrilamida;

- vinilésteres de ácidos carboxílicos C₁-C₁₈, como acetato de vinilo y propionato de vinilo;

- 30 - olefinas alifáticas y aromáticas, como etileno, propileno, α olefinas C₄-C₂₄, en particular olefinas α C₄-C₁₆, por ejemplo butileno, isobutileno, diisobuteno, estireno y α-metil estireno, así como también diolefinas con un doble enlace activo, por ejemplo butadieno;

- nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

- 35 Son monómeros (c) preferidos (met)acrilatos de alquilo C₁-C₁₆, acetato de vinilo, propionato de vinilo, α olefinas C₄-C₁₆, estireno y (met)acrilonitrilo.

Son monómeros (c) particularmente preferidos (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de tert.-butilo y acetato de vinilo.

Son monómeros (c) muy particularmente preferidos acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo y acetato de vinilo.

- 40 Si los monómeros (c) están presentes en los copolímeros acordes con la invención, entonces su fracción puede ser hasta de 39 % en peso, preferiblemente de 2,5 a 25 % en peso, particularmente preferido de 5 a 15 % en peso.

Además, los copolímeros acordes con la invención pueden contener como componente opcional (d) monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados.

Son monómeros (d) adecuados por ejemplo:

- ácidos mono carboxílicos α β insaturados que exhiben preferiblemente 3 a 6 átomos de carbono, como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotonico y ácido vinilacético, y sus sales de metales alcalinos y de amonio;
 - 5 - ácidos carboxílicos insaturados, que exhiben preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono, como ácido itacónico y ácido maleico, sus anhídridos, como anhídrido maleico y sus sales de metales alcalinos y de amonio;
 - semiésteres de ácidos carboxílicos insaturados con alcoholes C_{1-6} , como semiésteres de ácido itacónico y ácido maleico;
 - ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, como ácido vinilsulfónico, ácido acrilamidopropanosulfónico, ácido metalil sulfónico y ácidos m- y p-estirenosulfónico;
 - 10 - ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados, como ácido vinilfosfónico y ácidos m- y p-estirenofosfónico.
- Son monómeros (d) preferidos ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico.
- Son monómeros (d) particularmente preferidos ácido acrílico y ácido metacrílico.
- La fracción de los monómeros (d) en los polímeros acordes con la invención pueden ser hasta de 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, particularmente preferido de 0,5 a 2,5 % en peso.
- 15 Los copolímeros acordes con la invención tienen un peso molecular promedio M_w de 2 000 a 500 000 D, preferiblemente de 2 000 a 250 000 D, particularmente preferido de 2 500 a 100 000 D y muy particularmente preferido de 4 000 a 60 000 D.
- El valor K de los copolímeros acordes con la invención esta comúnmente en 8 a 70, en particular en 10 a 50, sobre todo en 12 a 40 (medido en solución acuosa al 1 % en peso a 25°C, según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, volumen 13, páginas 58-64 y 71-74 (1932)).
- 20 Los copolímeros acordes con la invención pueden ser producidos mediante polimerización por radicales libres de los monómeros (a) y (b) así como en caso de desearse (c) y/o (d).
- Si los copolímeros acordes con la invención debieran basarse en ésteres o amidas (a) de ácido (met)acrílico, puede sin embargo procederse también por ejemplo de modo que se polimeriza el ácido (met)acrílico hasta las cantidades molares del monómero (a) en cantidad equivalente con el monómero (b) así como en caso de desearse (c) y/o (d) y a continuación el copolímero formado se esterifica o bien amina con polialquilenglicoles, los cuales no están bloqueados con grupos terminales, están bloqueados en un extremo por grupos terminales que son radicales alquilo, fenilo o alquilfenilo o bien están aminados por un extremo o bloqueados en un extremo por grupos terminales que son radicales alquilo, fenilo o alquilfenilo y aminados por un extremo.
- 25
 - 30 La polimerización de los monómeros por radicales libres puede ser hecha según todos los métodos conocidos, donde se prefieren los métodos de polimerización en solución y polimerización en emulsión.
- De modo ventajoso, se realiza la polimerización en agua. Sin embargo pueden emplearse como medio de reacción también mezclas de agua y solventes orgánicos o solventes orgánicos solos.
- 35 Son ejemplos de solventes orgánicos adecuados los alcoholes monovalente alifáticos y cicloalifáticos como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol, tert.-butanol, n-hexanol y ciclohexanol, alcoholes polivalentes como por ejemplo glicoles, como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol, y glicerina, alquiléteres de alcoholes polivalentes, por ejemplo metil- y etiléter de los mencionados alcoholes divalentes, así como eteralcoholes, como dietilenglicol y trietilenglicol, así como éteres cíclicos como dioxano.
- Como iniciadores de polimerización son adecuados los compuestos que se descomponen térmicamente como también fotoquímicamente (fotoiniciadores) y son por ello formadores de radicales.
- 40
 - 45 Entre los iniciadores de polimerización que se activan térmicamente se prefieren los iniciadores con una temperatura de descomposición en el rango de 20 a 180°C, en particular de 50 a 90°C. Son ejemplos de iniciadores térmicos particularmente preferidos los peroxocompuestos inorgánicos, como peroxodisulfatos (peroxodisulfato de amonio y preferiblemente de sodio), peroxosulfatos, percarbonatos y peróxido de hidrógeno; peroxocompuestos orgánicos, como peróxido de diacetilo, peróxido de di-tert.-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauoilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(otoluilo), peróxido de succinilo, peracetato de tert.-butilo, permaleinato de tert.-butilo, perisobutirato de tert.-butilo, perpivalato de tert.-butilo,

peroxoato de tert.-butilo, perneodecanoato de tert.-butilo, perbenzoato de tert.-butilo, peróxido de tert.-butilo, hidroperóxido de tert.-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxi-2-etilhexanoato de tert.-butilo y peroxidicarbamato de diisopropilo; azocompuestos, como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilobutironitrilo) y diclorhidrato de azobis(2-amidinopropano).

- 5 Son ejemplos de fotoiniciadores adecuados benzofenona, acetofenona, benzoinéter, bencildialquilcetonas y sus derivados.

10 Dependiendo de los requerimientos del material que va a ser polimerizado, los iniciadores de polimerización son empleados comúnmente en cantidades de 0,01 a 15 % en peso, preferiblemente 0,5 a 5 % en peso, referidas en cada caso al monómero que va a ser polimerizado y pueden ser aplicados en forma individual o, para explotar de modo ventajoso el efecto sinérgico, en combinación de uno o con otro.

Para limitar la masa molar de los copolímeros acordes con la invención, puede añadirse en la polimerización reguladores comunes, como por ejemplo mercapto-compuestos, como mercaptoetanol, ácido tioglicólico y disulfuro de sodio. Las cantidades adecuadas de regulador están en general en 0,01 a 5 % en peso, referidas al monómero que va a ser polimerizado.

- 15 La temperatura de polimerización esta por regla general en 10 a 200°C, ante todo en 40 a 140°C, en particular en 50 a 120°C.

La polimerización puede ser ejecutada bajo presión atmosférica, sin embargo preferiblemente ella es hecha en sistemas cerrados bajo la presión propia desarrollada.

- 20 Los copolímeros acordes con la invención son adecuados de modo notable para dispersar y secuestrar materiales pigmentantes particulados y solubles en medios acuosos, en particular suciedad que contiene pigmentos, como es causada por ejemplo por componentes colorantes de te, café, vino rojo, frutas y jugos de frutas, verduras y pasto así como productos cosméticos.

- 25 Con este propósito los copolímeros acordes con la invención pueden emplearse tanto en detergentes y agentes para el pretratamiento de lavado y agentes limpiadores como también en agentes para la limpieza dental y agentes para el cuidado corporal. Asimismo ellos son adecuados como sustancias auxiliares para procesos técnicos como la elaboración de textiles, la producción y elaboración de papel y procesos de remoción de la tinta.

De muy particular importancia es el empleo de los copolímeros acordes con la invención en detergentes y agentes limpiadores para la eliminación de suciedad que pigmenta las superficies de todo tipo. Comúnmente se añaden los copolímeros de estos agentes en cantidades de 0,05 a 10 % en peso.

- 30 Las superficies que van a ser tratadas pueden ser superficies estructuradas o porosas, pero también superficies planas levemente estructuradas de materiales duros o flexibles.

En ello, las superficies estructuradas y porosas pueden estar formadas por materiales a base de fibras (fibras, hilos, tejidos, vellones, entre otros) o con materiales macroscópicamente porosos.

- 35 Son ejemplos de materiales a base de fibras los textiles y superficies de textiles, es decir todos los tipos de tejidos a base de fibras, en particular materiales para ropa y decoración, tapicería, como tapicería de muebles, y coberturas como alfombras, de fibras sintéticas como poliéster, polipropileno y poliamida, naturales como algodón, lana y seda y/o fibras naturales modificadas como algodón modificado como por ejemplo viscosa, tejidos mixtos de las fibras mencionadas, como tejidos mixtos de algodón, por ejemplo tejidos mixtos de algodón/poliéster y algodón/poliamida.

- 40 Son ejemplos de materiales porosos el cuero, preferiblemente solo levemente o no mejorado superficialmente, como ante y objetos de cuero, como por ejemplo ropa de cuero, zapatos de cuero y muebles de cuero.

Otros ejemplos de materiales porosos son las maderas, preferiblemente solo ligeramente o no mejoradas, maderas y objetos de madera, por ejemplo muebles no lacados, revestimientos de madera de poros abiertos para el piso y paredes y madera de construcción en edificaciones y materiales porosos de construcción, como concreto expuesto, concreto aireado, revoques, cerámica no vidriada, ladrillos y minerales porosos como por ejemplo piedra arenisca.

- 45 Son ejemplos de superficies lisas poco estructuradas las superficies de:

plásticos y revestimientos de plástico y revestimientos de resinas sintéticas, por ejemplo muebles, revestimientos de fachadas, vehículos, vajillas de polipropileno, cloruro de polivinilo, o metacrilato de polimetilo y coberturas para pisos

de cloruro de polivinilo, polipropileno o linóleo; vidrio, por ejemplo parabrisas, cerámica vidriada, frascos y vajillas de vidrio;

piedra, por ejemplo baldosas de gres y revestimientos de fachadas de piedra;

5 metal, por ejemplo revestimiento de placas no lacadas, construcciones de aluminio e hierro crudo y superficies cromadas o bien galvanizadas;

porcelana por ejemplo vajillas y cerámica sanitaria;

dientes;

maderas y cuero tratadas para cerrar los poros, muebles de madera con la superficie mejorada y suelos de parket así como mobiliario, zapatos y vestuarios de cuero mejorado superficialmente;

10 pinturas y lacado de diferentes bases, por ejemplo automóviles lacados, revestimiento de paredes, y muebles lacados o pintados.

15 El tratamiento de las superficies mencionadas puede ocurrir mediante lavado o limpieza. En ello, frecuentemente es adecuado pretratar primero que todo las superficies por ejemplo mediante un remojo o atomizado. Por ejemplo es particularmente ventajoso para la eliminación de suciedad de materiales textiles que contiene pigmentos persistentes, remojar primero las manchas de suciedad por un período de 5 min hasta 24 h con detergente líquido, un agente especial para el pretratamiento de lavado o soluciones concentradas de un detergente en polvo, el cual contiene en cada caso el copolímero acorde con la invención y lavar a continuación los materiales textiles con ellos mismos o con otro detergente.

20 Las formulaciones de detergentes líquidos acordes con la invención contienen en particular los siguientes componentes:

(A) 0,05 a 10 % en peso de por lo menos un polímero acorde con la invención,

(B) 0,5 a 40 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico, aniónico y/o catiónico,

(C) 0 a 20 % en peso de un amplificador inorgánico del poder de lavado,

(D) 0 a 10 % en peso de un co-amplificador orgánico del poder de lavado,

25 (E) 0 a 60 % en peso de otros aditivos comunes, como carbonato de sodio, enzimas, perfumes, formadores de complejos, inhibidores de corrosión, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, inhibidores de transferencia de color, inhibidores de engrisamiento, poliésteres para liberación del mugre, aditivos protectores para la fibra y el color, siliconas, colorantes, bactericidas, solventes orgánicos, promotores de solubilidad, hidrotropos, espesantes y/o alcanolaminas y

30 (F) 0 a 99,45 % en peso de agua.

Las formulaciones de detergentes sólidos acordes con la invención tiene preferiblemente la siguiente composición:

(A) 0,05 a 10 % en peso de por lo menos un copolímero acorde con la invención,

(B) 0,5 a 40 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico, aniónico y/o catiónico,

(C) 0,5 a 50 % en peso de un amplificador inorgánico del poder de lavado,

35 (D) 0 a 10 % en peso de un co-amplificador orgánico del poder de lavado y

40 (E) 0 a 60 % en peso de otros aditivos comunes, como agentes fijadores, enzimas, perfumes, formadores de complejos, inhibidores de corrosión, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, inhibidores de transferencia de color, inhibidores de engrisamiento, poliésteres para liberación del mugre, aditivos protectores de la fibra y el color, siliconas, colorantes, bactericidas, mejoradores de disolución y/o agentes desintegradores, donde la suma de los componentes (A) a (E) es de 100 % en peso.

Las formulaciones de detergente sólido acorde con la invención pueden estar presentes en forma de polvos, granulados, extruidos o tabletas.

En ello, como surfactantes no iónicos (b) son adecuados sobre todo:

- 5 -alcoholes C₈-C₂₂ alcoxilados, como alcoxilatos de alcoholes grasos, alcoxilatos de oxoalcoholes y etoxilatos de alcoholes Guerbet: la alcoxilación puede ocurrir con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Pueden estar presentes copolimerizados en bloque o copolímeros aleatorios. Comúnmente, ellos contienen por mol de alcohol 2 a 50 mol, preferiblemente 3 a 20 mol, de por lo menos un óxido de alquileo. El óxido de alquileo preferido es óxido de etileno. Preferiblemente los alcoholes tienen 10 a 18 átomos de carbono.
- 10 - Alquilfenolalcoxilatos, en particular alquilfenoletoxilatos, los cuales contienen cadenas alquilo C₆-C₁₄ y 5 a 30 mol de óxido de alquileo/mol.
- Alquilpoliglucósidos, los cuales contienen cadenas alquilo C₈-C₂₂, preferiblemente C₁₀-C₁₈ y por regla general 1 a 20, preferiblemente 1,1 a 5 unidades de glucósido.
- N-alquilglucamidas, alcoxilatos de amidas de ácidos grasos, alcoxilatos de alcanolamidas de ácidos grasos así como copolímeros de bloque de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno.
- 15 Por ejemplo, son surfactantes aniónicos adecuados:
- Sulfatos de alcoholes grasos con 8 a 22, preferiblemente 10 a 18, átomos de carbono, en particular sulfatos de alcohol C₉C₁₁, sulfatos de alcohol C₁₂C₁₄, sulfatos de alcohol C₁₂-C₁₈, sulfato de laurilo, sulfato de cetilo, sulfato de miristilo, sulfato de palmitilo, sulfato de estearilo y sulfato de alcohol graso de sebo.
- 20 - Alcoholes C₈-C₂₂ sulfatados alcoxilados (sulfatos de alquiléter): los compuestos de esta categoría son producidos por ejemplo alcoxilando primero un alcohol C₈-C₂₂, preferiblemente un alcohol C₁₀-C₁₈, por ejemplo un alcohol graso y sulfatando a continuación el producto de la alcoxilación. Para la alcoxilación se emplea preferiblemente óxido de etileno.
- Alquilbencenosulfonatos C₈-C₂₀ lineales (LAS), preferiblemente alquilbencenosulfonatos y alquiltoluenosulfonatos C₉-C₁₃.
- 25 - Alcanosulfonatos, en particular C₈-C₂₄, preferiblemente alcanosulfonatos C₁₀-C₁₈.
- Jabones, como las sales de Na y K de los ácidos carboxílicos C₈-C₂₄.
- Los surfactantes aniónicos son añadidos al detergente preferiblemente en forma de sales. En ello, son sales adecuadas por ejemplo las sales de metales alcalinos como sales de sodio, potasio y litio y sales de amonio, como sales de hidroxietilamonio, di(hidroxietil)amonio y tri(hidroxietil)amonio.
- 30 Como surfactantes catiónicos particularmente adecuados se mencionan:
- alquil aminas C₇-C₂₅;
- sales de N,N-dimetil-N-(hidroxialquilo C₇-C₂₅)amonio;
- compuestos de mono- y di-(alquil C₇-C₂₅)dimetilamonio cuaternizados con agentes alquilantes;
- 35 - esterquats, en particular mono-, di- y trialcanolaminas cuaternarias esterificadas, que están esterificadas con ácidos carboxílicos C₈-C₂₂;
- Imidazolinquats, en particular sales de 1-alkilimidazolinio de las fórmulas II o III III

Las enzimas preferiblemente empleadas en los detergentes son proteasas, lipasas, amilasas, celulasas, oxidasas y peroxidadas.

5 Son por ejemplo inhibidores adecuados de la transferencia de color homo-, co- y polímeros injertos de 1-vinilpirrolidona, 1-vinilimidazol o N-óxido de 4-vinilpiridina. También los homo- y copolímeros de la 4-vinilpiridina que han reaccionado con ácido cloroacético son adecuados como inhibidores de transferencia de color.

Además los componentes de los detergentes son conocidos en general. Se encuentran descripciones detalladas por ejemplo en las WOA-99/06524 y 99/04313; en Liquid Detergents, editor: Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., Vol. 67, Marcel Decker, New York, 1997, p. 272-304.

Ejemplos

10 I. Producción polímeros acordes con la invención

Copolímero 1

En un recipiente de polimerización de 2 litros con agitador, condensador de reflujo, termómetro interno y 3 embudos de goteo se colocó una mezcla de 610 g de agua y 23,7 g de N-vinilimidazol y después de enjuagar con nitrógeno se calentó a 80°C. Después se añadieron por goteo continuo 176,3 g de metacrilato de metilpolietilenglicol (M_n 350) (adición 1), 100 g de una solución acuosa al 4 % en peso de disulfito de sodio (adición 2) y una mezcla iniciadora de 4,0 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano) y 80 g de agua (adición 3) (adiciones 1 y 2 en 3 h, adición 3 en 4 h). Después de terminada la adición del iniciador se agitó adicionalmente la mezcla de reacción por 1 h a 80°C, después se añadió en una porción a esta temperatura nuevamente una mezcla iniciadora de 1 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano) y 20 g de agua. Después de agitar por otras dos horas a 80°C se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

Se obtuvo una solución de polímero al 20,3 % en peso con un valor K de 25,5.

Copolímero 2

En un recipiente de polimerización de 2 litros con agitador, condensador de reflujo, termómetro interno y 4 embudos de goteo se colocó una mezcla de 426,7 g de agua y 16,3 g de N-vinilimidazol y después de enjuagar con nitrógeno se calentó a 80°C. Después se añadieron por goteo continuo 346,5 g de una solución acuosa al 50 % en peso de metacrilato de metilpolietilenglicol (M_n 1000) (adición 1), una mezcla de 10,5 g de N-vinilpirrolidona y 100 g de agua (adición 2), 100 g de una solución acuosa al 4 % en peso de disulfito de sodio (adición 3) y una mezcla iniciadora de 4,0 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano) y 80 g de agua (adición 4) (adición 1, 2 y 3 en 3 h, adición 4 en 4 h). Después de terminada la adición del iniciador se agitó la mezcla de reacción por 1 h adicional a 80°C, después se añadió a esta temperatura en una porción una vez más una mezcla iniciadora de 1 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano) y 20 g de agua. Después de agitar por otras dos horas a 80°C se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

Se obtuvo una solución de polímero al 20,3 % en peso con un valor K de 30,3.

Copolímero 3

En un recipiente de polimerización de 2 litros con agitador, condensador de reflujo, termómetro interno y 3 embudos de agitación se colocaron 230 g de tampón de fosfato pH7 común en el mercado y después de enjuagar con nitrógeno se calentó a 80°C. Después se añadieron por goteo continuo 540,0 g de una solución acuosa al 50 % en peso de metacrilato de metilpolietilenglicol (M_n 1000) (adición 1), una mezcla de 30,0 g de N-vinilpirrolidona y 100 g de agua (adición 2) y una mezcla iniciadora de 6,0 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano) y 80 g de agua (adición 3) (adiciones 1 y 2 en 3 h, adición 3 en 4 h). Después de terminada la adición de iniciador se agitó la mezcla de reacción por 1 h más a 80°C, después se añadió en una porción una vez más una mezcla iniciadora de 1,5 g de diclorhidrato de 2,2'-azobis-(2-amidinopropano) y 20 g de agua. Después de agitar por otras dos horas a 80°C se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente.

Se obtuvo una solución de polímero al 31,4 % en peso con un valor K de 25,5.

45 II. Empleo de copolímeros acordes con la invención

Se probó la acción dispersante de la mugre de los copolímeros presentes, mediante la eliminación de manchas de té y pasto de tejidos de algodón. Para ello se emplearon los tejidos de prueba de algodón estandarizados comunes en el mercado EMPA 164 (pasto sobre algodón) y EMPA 167 (té sobre algodón).

Todos los ensayos de lavado fueron ejecutados a 40°C y a una dureza del agua de 3 mmol Ca₂⁺/l, relación Ca:Mg de 3:1. Todos los ciclos de lavado duraron 30 min.

Ejemplo 1

5 Se ajustó a un valor de pH de 7 una solución de en cada caso 1,25 g de los copolímeros 1 a 3 en 100 ml de agua desionizada, con carbonato de sodio 0,05 N.

Según la medición de la reflexión difusa a 440 nm (EMPA 164) o bien 480 (EMPA 167) con un fotómetro Elrepho® 2000 (Datacolor) se colocó en cada caso una pieza de tejido de prueba (peso 1,25 g) en una placa de Petri y se empapó con ayuda de una pipeta con en cada caso 15 g de la solución de polímero obtenida. Se cerró entonces la placa de Petri y 24 h se dejó en oscuridad a temperatura ambiente.

10 Después los tejidos de prueba tratados se lavaron en un Launder-O-meter con 250 ml de un licor de lavado que contenía 3,5 g/l de un detergente líquido común en el mercado (Ariel líquido). Después del enjuague y el secado se midió nuevamente la reflexión difusa del tejido de prueba.

Para la comparación se midió la reflexión difusa del tejido de prueba, en lo cual se hicieron todas las etapas del método, aunque sin adición de los copolímeros 1 a 3.

15 En las siguientes tablas abajo se resumen los valores ΔR obtenidos en cada caso (diferencia entre la reflexión difusa antes del lavado y reflexión difusa después de lavado).

Ejemplo 2

Se procedió de modo análogo al ejemplo 1, sin embargo se añadió a las soluciones de copolímero en cada caso 50 mg de Trilon® A (sal sódica del ácido nitrilotriacético).

20 Los valores ΔR obtenidos en cada caso son compilados en las siguientes tablas abajo.

Ejemplo 3

Se procedió de modo análogo al ejemplo 1, sin embargo se añadió a las soluciones de copolímero en cada caso 50 mg de proteasa (Savinase®, productor Novo Nordisk).

Los valores ΔR obtenidos en cada caso son compilados en las siguientes tablas abajo.

25 **Ejemplo 4**

Se produjeron los detergentes líquidos que contienen los copolímeros 1 a 3, en lo cual se mezclaron 95 ml de detergente líquido común en el mercado (Ariel líquido) con en cada caso 5 ml de una solución al 25 % en peso de los copolímeros 1, 2 o 3 en agua desionizada.

30 Se pretrataron entonces los tejidos de prueba de modo análogo al ejemplo 1 empleando en cada caso 0,8 g del detergente líquido obtenido y se lavaron empleando 250 ml de un licor de lavado que contenía 3,5 g/l de Ariel líquido.

Los valores ΔR obtenidos de modo análogo al ejemplo 1 son compilados en las siguientes tablas abajo.

Tabla

		ΔR (EMPA 164)	ΔR (EMPA 167)
Ejemplo 1	Copolímero 1	18,4	3,5
Ejemplo 1	Copolímero 2	18,6	4,3
Ejemplo 1	Copolímero 3	16,7	4,9

ES 2 358 116 T3

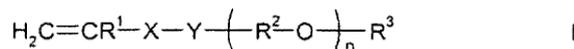
(continuación)

		ΔR (EMPA 164)	ΔR (EMPA 167)
Ejemplo 1	Sin polímero	15,2	3,0
Ejemplo 2	Copolímero 1		8,6
Ejemplo 2	Copolímero 2		9,8
Ejemplo 2	Copolímero 3		11,3
Ejemplo 2	Sin polímero		7,6
Ejemplo 3	Copolímero 1	23,4	
Ejemplo 3	Copolímero 2	25,1	
Ejemplo 3	Copolímero 3	22,1	
Ejemplo 3	Sin polímero	21,7	
Ejemplo 4	Copolímero 1	8,8	11,5
Ejemplo 4	Copolímero 2	10,2	12,2
Ejemplo 4	Copolímero 3	9,8	11,9
Ejemplo 4	Sin polímero	8,3	10,7

REIVINDICACIONES

1. Copolímeros solubles en agua que contienen copolimerizados

(a) 60 a 99 % en peso de por lo menos un monómero de óxido de polialquileno monoetilénicamente insaturado de la fórmula general I



5

en la cual las variables tienen el siguiente significado:

X es -CH₂- o -C(O)-, cuando Y representa -O-; es -C(O)-, cuando Y representa -NH-; es -O- o -O-(CH₂)₄-, cuando Y representa un enlace químico;

Y es -O-, -NH- o un enlace químico;

10 R¹ es hidrógeno o metilo;

R² son radicales alquileo C₂-C₄, los cuales pueden ser iguales o diferentes así como lineales o ramificados, donde sin embargo por lo menos 50% de los radicales R² representan etileno;

R³ es alquilo C₁-C₂₂, fenilo, p-(alquil C₁-C₁₂)fenilo o hidrógeno;

n es un número entero de 6 a 50,

15 (b) 1 a 40 % en peso de por lo menos un monómero dipolar no cuaternizado que contiene por lo menos un átomo de nitrógeno, elegido de entre el grupo de N-vinilpirrolidonas, N-vinilimidazoles, N-vinilcaprolactamas, vinilpiridinas, N-vinilformamidas, N-vinilacetamidas, ésteres básicos del ácido acrílico con aminoalcoholes, ésteres básicos del ácido metacrílico con aminoalcoholes, N,N-di(alquil C₁-C₄)amino(alquil C₂-C₆)amidas del ácido acrílico y N,N-di(alquil C₁-C₄)amino(alquil C₂-C₆)amidas del ácido metacrílico,

20 (c) 0 a 39 % en peso de otros monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados y

(d) 0 a 10 % en peso de otros monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados

y exhiben un peso molecular promedio M_w de 2 000 a 500 000 D.

2. Copolímeros según la reivindicación 1, que como monómero (a) contienen copolimerizado por lo menos un monómero de la fórmula I, en la cual las variables tienen el siguiente significado:

25 X es -C(O)-;

Y es -O- o -NH-;

R¹ es hidrógeno o metilo;

R² es etileno;

R³ es metilo o hidrógeno;

30 n es un número entero de 15 a 25.

3. Copolímeros según las reivindicaciones 1 o 2, que como monómero (b) contienen copolimerizado por lo menos un monómero elegido de entre el grupo de N-vinilpirrolidonas y N-vinilimidazoles.

4. Copolímeros según las reivindicaciones 1 a 3, que contienen copolimerizados 90 a 95 % en peso de monómero (a), 5 a 15 % en peso de monómero (b), 0 a 15 % en peso de monómero (c) y 0 a 2,5 % en peso de monómero (d).

35 5. Copolímeros según las reivindicaciones 1 a 4, que exhiben un peso molecular promedio M_w de 4000 a 60 000 D.

6. Empleo de copolímeros según las reivindicaciones 1 a 5 como agentes dispersantes y agentes secuestrantes para materiales pigmentados.
7. Empleo según la reivindicación 6, **caracterizado porque** los materiales pigmentados son suciedad que contiene pigmentos.
- 5 8. Empleo de copolímeros según las reivindicaciones 1 a 5 como aditivo para detergentes, agentes para el pretratamiento de lavado, agentes de lavado para superficies duras, agentes para el lavado dental y agentes para el cuidado corporal.
9. Empleo de copolímeros según las reivindicaciones 1 a 5 como sustancias auxiliares para la elaboración de textiles, la producción y elaboración de papel y el proceso de remoción de la tinta.
- 10 10. Formulaciones de detergentes que contienen como aditivos, copolímeros según las reivindicaciones 1 a 5.
11. Formulaciones líquidas de detergente que contienen
- (A) 0,05 a 20 % en peso de por lo menos un copolímero según las reivindicaciones 1 a 5,
- (B) 0,5 a 40 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico, aniónico y/o catiónico,
- (C) 0 a 20 % en peso de un amplificador inorgánico del poder de lavado,
- 15 (D) 0 a 10 % en peso de un co-amplificador orgánico del poder de lavado,
- (E) 0 a 60 % en peso de otros aditivos comunes como carbonato de sodio, enzimas, perfumes, formadores de complejos, inhibidores de corrosión, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, inhibidores de transferencia de color, inhibidores de engrisamiento, poliésteres para liberación del mugre, aditivos protectores de la fibra y el color, siliconas, colorantes, bactericidas, solventes orgánicos, promotores de disolución, hidrotropos, espesantes y/o alcanolaminas y
- 20 (F) 0 a 99,45 % en peso de agua.
12. Formulaciones de detergente sólido que contienen
- (A) 0,05 a 10 % en peso de por lo menos un copolímero según las reivindicaciones 1 a 5,
- (B) 0,5 a 40 % en peso de por lo menos un surfactante no iónico, aniónico y/o catiónico,
- 25 (C) 0,5 a 50 % en peso de un amplificador inorgánico del poder de lavado,
- (D) 0 a 10 % en peso de un amplificador orgánico del poder de lavado y
- (E) 0 a 60 % en peso de otros aditivos comunes, como agentes fijadores, enzimas, perfumes, formadores de complejos, inhibidores de corrosión, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, inhibidores de transferencia de color, inhibidores de engrisamiento, poliésteres para liberación del mugre, aditivos protectores de la fibra y el color, siliconas, colorantes, bactericidas, mejoradores de disolución y/o agentes desintegradores, donde la suma de los componentes (A) a (E) es de 100 % en peso.
- 30