

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 014**

51 Int. Cl.:

**C02F 5/10** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

**C02F 103/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2010 E 10714960 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2013 EP 2424821**

54 Título: **Uso de homopolímeros del ácido maléico y de sus sales como agentes inhibidores de sarro y antiadherencia**

30 Prioridad:

**27.04.2009 FR 0952720**

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

**26.09.2013**

73 Titular/es:

**COATEX S.A.S (100.0%)  
35 rue Ampère, Z.I. Lyon Nord  
69730 Genay, FR**

72 Inventor/es:

**KENSICHER, YVES y  
SUAU, JEAN-MARC**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia**

**ES 2 424 014 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

Uso de homopolímeros del ácido maléico y de sus sales como agentes inhibidores de sarro y antiadherencia.

5 Los fenómenos de incrustación designan la acción de las sales minerales contenidas en el agua que, bajo el efecto de la temperatura y en función de su concentración en el medio, van a precipitar en forma de depósitos, más o menos duros y susceptibles de adherirse a las paredes. Estos depósitos son molestos por muchas razones (amplificación de los fenómenos de biopelículas y corrosión diferencial) pero sobre todo desde un punto de vista energético y térmico en cuanto a rendimiento de los procesos industriales, conduciendo a veces a la parada total de una instalación para limpiarla y cambiar algunas piezas dañadas por el sarro.

10 Los sarros más comunes son aquellos a base de carbonato de calcio y de magnesio. Desde hace muchos años, se conoce un número determinado de aditivos cuya principal función es impedir la precipitación de las sales minerales y por tanto reducir la formación de sarro. Existen dos familias diferentes y muy representadas en la literatura: la de los fosfonatos, y la de los polímeros carboxílicos hidrosolubles de baja masa molecular en peso (inferior a 5.000 g/mol, determinados por Cromatografía en Permeación en Gel o GPC). En todo el resto de la Solicitud, se hará referencia a masas moleculares en peso.

15 Los fosfonatos actúan bloqueando los mecanismos de crecimiento cristalino, tal como se describe en el documento "Mechanisms of scale inhibition by phosphonates" (Proceedings, International Water Conference, Engineering Society of Western Pennsylvania (1983), 44th, 26-34). Estos productos son descritos ampliamente en la literatura, como lo demuestran los documentos EP 1 392 610, EP 1 392 609, EP 1 351 889, EP 1 152 986, US 5 772 893, US 5 298 221, US 5 221 487 sin que esta lista sea exhaustiva.

20 Entre ellos, existe una categoría bien conocida por el profesional, a base de ácidos organofosfónicos, como en particular el HEDP o ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico ( $C_2H_8O_7P_2$ ). Su eficacia como agente reductor de sarro ha sido objeto de numerosos estudios: cabe destacar como ejemplos los documentos "Research on the anti-scaling ability of ATMP and HEDP using quantum chemistry method" (Huagong Shikan (2008), 22(2), pp. 1-5), "Study of corrosion inhibitors PBTCA, HEDP and ATMP" (Cailliao Kexue Yu Gongyi (2006), 14(6), pp. 608-611) "Study of the scale inhibition by HEDP in a channel flow cell using a quartz crystal microbalance" (Electrochimica Acta (2001), 46(7), pp. 973-985) "Behavior of the organic phosphonates HEDP and PBTA as corrosion inhibitors of carbon steel in aqueous media" (Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección (1990), 21(5), pp. 187-91).

25 Sin embargo, los fosfonatos presentan dos inconvenientes importantes. El primero es de tipo medioambiental, ya que el fósforo es responsable de la eutrofización de las aguas de los lagos y ríos, es decir de su "asfixia": esta se debe a una aportación exagerada de sustancias nutritivas que aumentan la producción de algas y de plantas acuáticas, las cuales consumen un excedente de oxígeno. El segundo es de tipo económico, siendo el fósforo hoy en día un recurso natural limitado: su precio de mercado depende mucho de las demandas estacionales de algunos subproductos como los fosfatos utilizados en los fertilizantes. Por lo tanto, es importante limitar tanto como sea posible la dosis de fósforo empleada.

30 La segunda familia de agentes antisarro bien conocida por el profesional es la de los polímeros carboxílicos de bajo peso molecular, en general inferior a 5.000 g/mol, determinados por GPC. Los más extendidos son los homopolímeros y copolímeros a base de ácido acrílico y de ácido maléico. Se obtienen mediante polimerización de los monómeros en el agua o en un disolvente orgánico apropiado, en presencia de una fuente de radicales libres. Existe un gran número de procesos de síntesis correspondientes.

35 Como ejemplo, se podrán mencionar los documentos EP 0 058 073, EP 0 108 909, EP 0 441 022, EP 0 491 301, EP 0 561 722, EP 0 569 731, EP 0 818 423, US 5 175 361, US 5 244 988, US 5 360 570. Estos documentos difieren en cuanto a la elección entre los ácidos acrílico y maléico como componente básico, entre un homopolímero y un copolímero (y entonces entre los diferentes comonómeros posibles), entre las condiciones de síntesis tales como el medio reaccional, la fuente de radicales libres, la temperatura, etc...

40 Ahora bien, que sean tanto ácidos organofosfónicos como polímeros carboxílicos de bajo peso molecular, estos productos no satisfacen completamente. En efecto, además de su capacidad para evitar la formación de sarro, también es su aptitud para impedir su adhesión sobre las paredes la que busca el profesional. La primera de estas propiedades se mide a través de la masa de precipitada formada en presencia del polímero probado, en un agua que tiene una composición particular en sales; la segunda es evaluada a través de la masa de precipitado que se adhiere luego a las paredes.

45 Siguiendo sus investigaciones con el fin de descubrir un polímero que ofrece un óptimo nivel de estas propiedades, la Solicitante ha demostrado entonces que los polímeros del arte anterior no eran satisfactorios: a pesar de que fueran presentados como agentes antisarro eficaces en los documentos indicados anteriormente, no ofrecían prestaciones tan interesantes a nivel de la propiedad de antiadherencia.

Además, la Solicitante ha sabido identificar entre un gran número de polímeros ya descritos en la literatura, una clase muy particular para solucionar su problema: la de los homopolímeros del ácido maléico obtenidos mediante un proceso particular que utiliza como catalizador un sistema a base de agua oxigenada y de hipofosfito de sodio, proceso que será explicado a continuación.

El poder inhibidor de precipitación de estos polímeros es entonces más elevado que el de homopolímeros y de copolímeros del ácido acrílico y del ácido maléico obtenidos con otros sistemas catalíticos. Se demuestra incluso que según una variante particular de la invención, se consigue un poder antisarro del mismo orden que el del HEDP, pero se mejora mucho el poder antiadherencia con respecto al del HEDP. En otros términos, esta última variante permite conseguir un compromiso antisarro y antiadherencia hasta ahora inigualado.

Por tanto, la presente invención consiste en el uso, como agente antisarro y antiadherencia, de homopolímeros procedentes de la polimerización del ácido maléico, en presencia de un sistema catalítico que utiliza agua oxigenada e hipofosfito de sodio, estando incluida la ratio molar hipofosfito de sodio / ácido maléico entre 0,2 y 1, y preferentemente entre 0,35 - 0,6.

Dicho proceso estaba en parte publicado en el documento EP 0 819 704 B1, pero con una ratio molar entre un compuesto que contiene fósforo por una parte, y un compuesto que es el monómero a polimerizar por otra parte, incluida entre 0,005 y 0,49: esta ratio es por tanto diferente de la ratio de la invención.

Además, las dos invenciones no se "solapan": dicho solapamiento supondría en efecto que las dos invenciones buscan en primer lugar funciones idénticas para los productos concernidos, antes de examinar si estos productos presentan zonas de solapamiento a nivel de su constitución química. Ahora bien, este no es el caso: se reivindica aquí el uso de algunos polímeros como agentes que tienen la doble función antisarro y antiadherencia, lo que no está publicado en el documento EP 0 819 704 B1.

Además, nada sugería en el documento EP 0 819 704 B1 centrarse sobre homopolímeros del ácido maléico, en vez de sobre copolímeros de este ácido, o sobre homopolímeros o copolímeros del ácido acrílico que son todos reivindicados y ejemplarizados en este documento. Por último, no existía ninguna incitación en este documento ni incluso en otra parte, con vistas a seleccionar el intervalo preferente 0,35 - 0,6 para la ratio molar hipofosfito de sodio / ácido maléico, con el fin de obtener el mejor compromiso entre inhibición del sarro y acción antiadherencia.

Es importante subrayar que dicho resultado se obtiene para una proporción másica de fósforo muy inferior que en el HEDP. Si el fósforo corresponde al 30 % de la masa del HEDP, este representa como mucho el 14 % de la masa de los polímeros según la invención (caso donde la ratio molar hipofosfito de sodio / ácido maléico = 1). Esta proporción másica se reduce mucho y está incluida entre 7,1 % y 10,4 % para la variante preferente de la invención.

Por tanto, un primer objeto de la invención radica en el uso, como agente que tiene la doble función antisarro y antiadherencia, de homopolímeros caracterizados en que proceden de un proceso de polimerización del ácido maléico que usa como sistema catalítico agua oxigenada e hipofosfito de sodio, donde la ratio molar hipofosfito de sodio / ácido maléico está incluida entre 0,35 y 0,6.

Este uso de homopolímeros procedentes de un proceso de polimerización del ácido maléico, también se caracteriza en que dicho proceso se realiza sin ningún agente de descomposición del agua oxigenada en radicales libres o de cualquier otro generador de radicales libres así como con la ausencia de cualquier persal o cualquier otro agente de transferencia.

En una primera variante, este uso de homopolímeros procedentes de un proceso de polimerización del ácido maléico, también se caracteriza en que en dicho proceso, toda la cantidad necesaria de hipofosfito de sodio es introducida a lo largo de la reacción de polimerización en el pie de cuba del reactor que sólo contiene agua.

En una segunda variante, este uso de homopolímeros procedentes de un proceso de polimerización del anhídrido maléico, también se caracteriza en que en dicho proceso, toda o parte de la cantidad necesaria de hipofosfito de sodio es introducida antes del inicio de la polimerización como carga en el pie de cuba del reactor en presencia eventualmente de todo o parte del ácido maléico en estado ácido o eventualmente parcial o totalmente neutralizados mediante una solución básica y en que la reacción de obtención de los homopolímeros se desarrolla sin añadir metales y / o sales metálicas que inicien la descomposición del agua oxigenada.

Este uso también se caracteriza en que dichos homopolímeros presentan un peso molecular, medido por Cromatografía en Fase Gaseosa (GPC), incluido entre 400 g/mol y 2.000 g/mol, y preferentemente entre 400 y 900 g/mol.

Este uso de homopolímeros del ácido maléico también se caracteriza en que se efectúa en formulaciones acuosas elegidas entre composiciones detergentes y preferentemente lejías, y composiciones para el tratamiento del agua.

Los ejemplos siguientes permitirán comprender mejor la invención, sin limitar sin embargo su alcance.

## EJEMPLOS

5

### Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra el uso de diferentes polímeros en detergencia, para los cuales se ha medido el poder antisarro y el poder antiadherencia con respecto al sarro precipitado, en una aplicación tipo detergencia.

10

Los polímeros son probados según un procedimiento definido por la Solicitante y basado en el documento publicado en Noviembre de 1999 por la asociación de los fabricantes Alemanes de detergentes (IKW - Industriverband Körperpflege und Waschmittel e.V) denominado "Methods for Ascertaining the cleaning performance of dishwasher detergents". En la página 1 del documento se relacionan composiciones medias de detergentes utilizables para el lavado de la vajilla.

15

Se elige la composición detergente siguiente:

20

Metasilicato de sodio	48,4 g.
Carbonato de sodio	48,4 g.
Polímero a probar	3,2 g.

En vez de utilizar un agua natural, sujeta a variaciones diarias, la Solicitante utiliza un agua sintética cuya dureza se obtiene mediante sales de calcio y magnesio solubles y la alcalinidad mediante hidrogenocarbonato de sodio.

25

Las soluciones utilizadas tienen la composición siguiente:

30

Solución de sales de calcio y magnesio:	
Cloruro de calcio dihidratado	6,62 g/l.
Cloruro de magnesio hexahidratado	3,05 g/l.

Solución de hidrogenocarbonato de sodio:

35

Hidrogenocarbonato de sodio	0,6 g/l.
-----------------------------	----------

Solución de la mezcla detergente que contiene 12,5 % de la mezcla precipitada.

La preparación de los ensayos se realiza, en frascos de vidrio, cuidadosamente limpiados y secados previamente, mediante pesadas de:

40

Agua destilada	425 g.	
Solución de sales de calcio y magnesio		25 g.
Solución de la mezcla detergente		25 g.
Solución de hidrogenocarbonato de sodio		25 g.

45

Los frascos, cuidadosamente homogeneizados son cerrados y colocados en un baño de agua agitado en base a 100 idas y vueltas por minuto y calentado a 80°C. Después de 2 horas de prueba, se retiran los frascos del baño y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

50

Se saca entonces una muestra de agua y se filtra sobre un filtro de 0,45 micrómetro con el fin de eliminar las sales precipitadas. Una dosificación de la dureza de esta muestra filtrada, por complexometría con el EDTA, permite cuantificar la masa de sales alcalinotérricas que queda en solución y obtener entonces la masa de precipitado formado durante la prueba.

55

A continuación, se vacían los frascos y se enjuagan delicadamente con agua destilada teniendo cuidado de no eliminar mecánicamente el sarro adherido a las paredes.

60

Posteriormente, se decapa cada frasco con una solución de ácido nítrico al 2 %, siendo la solución resultante del decapado cuidadosamente recolectada y la dureza de esta solución medida mediante dosificación complexométrica con el EDTA.

Esta operación permite determinar la masa de sarro adherido que se ha formado durante la prueba.

Los dos resultados obtenidos permiten cuantificar:

65 - el poder inhibitor de precipitación de los polímeros probados, expresado en masa de sarro formado,

- el poder antiadherente de los polímeros probados, expresado en masa de sarro que se ha adherido a las paredes.

5 Ensayo n° 1

Este ensayo corresponde a la referencia es decir a un ensayo sin polímero.

10 Ensayo n° 2

Este ensayo ilustra un ámbito fuera de la invención y utiliza un copolímero del ácido acrílico y del acrilato de etilo, obtenido con un sistema catalítico diferente del de la invención.

15 En un reactor de vidrio de 2 litros equipado con agitación, un termómetro y un sistema de refrigeración, se prepara a temperatura ambiente una carga denominada pie de cuba y compuesta de 0,015 g de sulfato de hierro y 176 g de agua.

Se añaden en 2 horas mediante bombas sobre este pie de cuba calentado a 73°C:

- 20
- en un primer vaso de precipitación una mezcla de 388 g de ácido acrílico, 35 g de acrilato de etilo y 10 g de agua,
  - en un segundo vaso de precipitación 3,43 g de persulfato de sodio disuelto en 36 g de agua,
  - en un tercer vaso de precipitación 179 g de una solución al 40 % de bisulfito de sodio.

Se cuece el producto aún durante 1 hora a 70°C, y luego se neutraliza con sosa a pH = 7.

25 Ensayo n° 3

Este ensayo ilustra un ámbito fuera de la invención y utiliza un homopolímero del ácido acrílico, obtenido con un sistema catalítico diferente del de la invención.

30 Este polímero se obtiene mediante síntesis denominada de Fenton utilizando según procesos bien conocidos por el profesional : ácido acrílico, peróxido de hidrógeno, sal de hierro y disolventes.

35 En un reactor de vidrio de 0,5 litro equipado con agitación, un termómetro y un sistema de refrigeración, se prepara a temperatura ambiente una carga denominada pie de cuba y compuesta de 0,27 g de sulfato de hierro, 112 g de alcohol isopropílico y 0,5 g de sulfato de hidroxilamina.

Se añaden en 2 horas mediante bombas sobre este pie de cuba calentado a 81°C:

- 40
- en un primer vaso de precipitación 244 g de ácido acrílico,
  - en un segundo vaso de precipitación 9 g de sulfato de hidroxilamina disueltos en 67 g de agua,
  - en un tercer vaso de precipitación 39 g de una solución a 130 volúmenes de agua oxigenada.

El producto se cuece aún durante 1 hora a 80°C.

45 El isopropanol es destilado y reemplazado durante la destilación por agua y luego el polímero es neutralizado con sosa al 50 % hasta un pH 7 para una concentración del 48%.  
Su masa molecular en peso es de 1.900 g/mol.

50 Ensayo n° 4

Este ensayo ilustra un ámbito fuera de la invención y utiliza un homopolímero del ácido acrílico, obtenido con un sistema catalítico diferente del de la invención y del utilizado en el ensayo n° 3.

55 En un reactor de vidrio de 2 litros equipado con agitación, un termómetro y un sistema de refrigeración, se prepara a temperatura ambiente una carga denominada pie de cuba y compuesta de 0,11 g de sulfato de hierro, 0,015 g de sulfato de cobre y 214 g de agua.

Se añaden en 2 horas mediante bombas sobre este pie de cuba calentado a 95°C:

- 60
- en un primer vaso de precipitación 303 g de ácido acrílico,
  - en un segundo vaso de precipitación 26 g de hipofosfito de sodio disueltos en 100 g de agua,
  - en un tercer vaso de precipitación 19 g de agua oxigenada 130 volúmenes con 35 g de agua,

65 El producto se cuece aún durante 1 hora a 95°C, y luego se neutraliza con sosa a pH = 7.

Ensayo n° 5

Este ensayo ilustra un ámbito fuera de la invención y utiliza un homopolímero del ácido acrílico, obtenido con un sistema catalítico diferente del de la invención y diferente de los utilizados en los ensayos n° 3 y 4.

5 En un reactor de vidrio de 1 litro equipado con agitación, un termómetro y un sistema de refrigeración, se prepara a temperatura ambiente una carga denominada pie de cuba y compuesta de 0,011 g de sulfato de hierro y 124 g de agua.

10 Se añaden en 2 horas mediante bombas sobre este pie de cuba calentado a 80°C:

- en un primer vaso de precipitación una mezcla de 270 g de ácido acrílico,
- en un segundo vaso de precipitación 3,3 g de persulfato de sodio disueltos en 60 g de agua,
- en un tercer vaso de precipitación 114 g de bisulfito sódico al 40%.

15 El producto se cuece aún durante 1 hora a 80°C y luego se neutraliza con sosa a pH = 7.

Ensayo n° 6

20 Este ensayo ilustra un ámbito fuera de la invención y utiliza un homopolímero del ácido acrílico, obtenido con un sistema catalítico según la invención y en las condiciones de la invención.

25 En un reactor de vidrio de 2 litros equipado con agitación, un termómetro y un sistema de refrigeración, se prepara a temperatura ambiente una carga denominada pie de cuba y compuesta de 144 g de ácido acrílico, 144 g de sosa al 50 %, 82 g de hipofosfito de sodio y 130 g de agua. Durante el aumento de la temperatura del pie de cuba hasta 90°C, se prepara una carga que contiene 20 g de agua oxigenada a 130 volúmenes y 100 g de agua.

30 Después de 2 horas añadiendo carga en el reactor calentado a 93°C se obtiene un polimerizado en solución límpida e incolora.

El producto obtenido es un producto límpido, incoloro, de peso molecular igual a 1.035 g/mol. La ratio molar hipofosfito/ácido acrílico es de 0,386.

Ensayo n° 7

35 Este ensayo ilustra un ámbito fuera de la invención y utiliza un homopolímero del anhídrido maléico, obtenido con un sistema catalítico diferente de la invención.

Este polímero es según el proceso descrito en la patente GB 1 411 1063.

40

Ensayo n° 8

Este ensayo ilustra un ámbito fuera de la invención y utiliza HEDP.

Ensayo n° 9

Este ensayo ilustra un ámbito fuera de la invención.

50 En un reactor de vidrio de 2 litros equipado con agitación, un termómetro y un sistema de refrigeración, se prepara a temperatura ambiente una carga denominada pie de cuba y compuesta de 98 g de anhídrido maléico, 144 g de sosa al 50 %, 81,6 g de hipofosfito de sodio y 106 g de agua. La ratio molar hipofosfito de sodio / ácido maléico es entonces igual a 0,77.

55 Durante el aumento de la temperatura del pie de cuba hasta ebullición, se prepara una carga que contiene 20 g de agua oxigenada a 130 volúmenes y 100 g de agua.

Después de 2 horas añadiendo esta carga en el reactor calentado a ebullición se obtiene un polimerizado en solución límpida e incolora.

60 El producto obtenido es un producto límpido, incoloro, de masa molecular en peso igual a 560 g/mol.

Ensayo n° 10

Este ensayo ilustra un ámbito fuera de la invención.

En un reactor de vidrio de 2 litros equipado con agitación, un termómetro y un sistema de refrigeración, se prepara a temperatura ambiente una carga denominada pie de cuba y compuesta de 196 g de anhídrido maléico, 288 g de sosa al 50 %, 60 g de hipofosfito de sodio y 100 g de agua. La ratio molar hipofosfito de sodio / ácido maléico es entonces igual a 0,28.

5 Durante el aumento de la temperatura del pie de cuba hasta ebullición, se prepara una carga que contiene 20 g de agua oxigenada a 130 volúmenes y 100 g de agua.

10 Después de 2 horas añadiendo esta carga en el reactor calentado a ebullición se obtiene un polimerizado en solución límpida e incolora.

El producto obtenido es un producto límpido, incoloro, de masa molecular en peso igual a 680 g/mol.

#### Ensayo n° 11

15 Este ensayo ilustra un ámbito fuera de la invención.

En un reactor de vidrio de 2 litros equipado con agitación, un termómetro y un sistema de refrigeración, se prepara a temperatura ambiente una carga denominada pie de cuba y compuesta de 110 g de anhídrido maléico, 144 g de sosa al 50 %, 106 g de hipofosfito de sodio y 106 g de agua. La ratio molar hipofosfito de sodio / ácido maléico es entonces igual a 0,95.

20 Durante el aumento de la temperatura del pie de cuba hasta ebullición, se prepara una carga que contiene 20 g de agua oxigenada a 130 volúmenes y 100 g de agua.

25 Después de 2 horas añadiendo esta carga en el reactor calentado a ebullición se obtiene un polimerizado en solución límpida e incolora.

El producto obtenido es un producto límpido, incoloro, de masa molecular en peso igual a 445 g/mol.

#### Ensayo n° 12

Este ensayo ilustra un ámbito fuera de la invención.

35 En un reactor de vidrio de 2 litros equipado con agitación, un termómetro y un sistema de refrigeración, se prepara a temperatura ambiente una carga denominada pie de cuba y compuesta de 98 g de anhídrido maléico, 144 g de sosa al 50 %, 81,6 g de hipofosfito de sodio y 106 g de agua, más 0,015 g de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) y 0,107 g de sulfato de hierro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ). La ratio molar hipofosfito de sodio / ácido maléico es entonces igual a 0,77.

40 Durante el aumento de la temperatura del pie de cuba hasta ebullición, se prepara una carga que contiene 20 g de agua oxigenada a 130 volúmenes y 100 g de agua.

Después de 2 horas añadiendo esta carga en el reactor calentado a ebullición se obtiene un polimerizado en solución límpida e incolora.

45 El producto obtenido es un producto límpido, incoloro, de masa molecular en peso igual a 465 g/mol.

#### Ensayo n° 13

50 Este ensayo ilustra la invención.

En un reactor de vidrio de 2 litros equipado con agitación, un termómetro y un sistema de refrigeración, se prepara a temperatura ambiente una carga denominada pie de cuba y compuesta de 196 g de anhídrido maléico, 288 g de sosa al 50 %, 126 g de hipofosfito de sodio y 130 g de agua. La ratio molar hipofosfito de sodio / ácido maléico es entonces igual a 0,59.

55 Durante el aumento de la temperatura del pie de cuba hasta ebullición, se prepara una carga que contiene 20 g de agua oxigenada a 130 volúmenes y 100 g de agua.

60 Después de 2 horas añadiendo esta carga en el reactor calentado a ebullición se obtiene un polimerizado en solución límpida e incolora.

El producto obtenido es un producto límpido, incoloro, de masa molecular en peso igual a 610 g/mol.

Ensayo n° 14

Este ensayo ilustra la invención.

- 5 En un reactor de vidrio de 2 litros equipado con agitación, un termómetro y un sistema de refrigeración, se prepara a temperatura ambiente una carga denominada pie de cuba y compuesta de 196 g de anhídrido maléico, 288 g de sosa al 50 %, 106 g de hipofosfito de sodio y 130 g de agua. La ratio molar hipofosfito de sodio / ácido maléico es entonces igual a 0,50.
- 10 Durante el aumento de la temperatura del pie de cuba hasta ebullición, se prepara una carga que contiene 20 g de agua oxigenada a 130 volúmenes y 100 g de agua.
- Después de 2 horas añadiendo esta carga en el reactor calentado a ebullición se obtiene un polimerizado en solución límpida e incolora.
- 15 El producto obtenido es un producto límpido, incoloro, de masa molecular en peso igual a 640 g/mol.

Ensayo n° 15

Este ensayo ilustra la invención.

- 20 En un reactor de vidrio de 2 litros equipado con agitación, un termómetro y un sistema de refrigeración, se prepara a temperatura ambiente una carga denominada pie de cuba y compuesta de 200 g de anhídrido maléico, 186,3 g de sosa al 50 %, 82,5 g de hipofosfito de sodio y 328,7 g de agua. La ratio molar hipofosfito de sodio / ácido maléico es entonces igual a 0,38.
- 25 Durante el aumento de la temperatura del pie de cuba hasta ebullición, se prepara una carga que contiene 29,2 g de agua oxigenada a 130 volúmenes y 42,8 g de agua.
- 30 Después de 2 horas añadiendo esta carga en el reactor calentado a ebullición y del enjuague de la bomba, se obtiene un polimerizado en solución límpida e incolora.
- El producto obtenido es un producto límpido, incoloro, de peso molecular igual a 715 g/mol.
- 35 Para cada uno de los ensayos anteriores, nos interesa en primer lugar la eficacia antisarro. En el cuadro 1, se han clasificado estos ensayos por orden decreciente de eficacia antisarro, es decir por valor decreciente de masa de sarro formado.

**Tabla 1**

Ensayo n°	Horas Invención INvención	naturaleza	Catalizador INvención/ Horas Invención	Ratio molar	Masa sarro (mg)
8	HI	HEDP	-	-	111
14	IN	homo M	IN	0,5	114
10	HI	homo M	IN	0,28	114
11	HI	homo M	IN	0,95	114
15	IN	homo M	IN	0,38	116
13	IN	homo M	IN	0,59	117
12	HI	homo M	IN	0,77	117
9	HI	homo M	IN	0,77	118
6	HI	homo AA	IN	-	120
7	HI	homo M	HI	-	135
5	HI	homo AA	HI	-	132
4	HI	homo AA	HI	-	132
3	HI	homo AA	HI	-	132
2	HI	copo AA/AE	HI	-	134
1	HI	-	-	-	146

homo M significa: homopolímero del ácido maléico  
 homo AA significa: homopolímero del ácido acrílico  
 copo AA/AE significa: copolímero del ácido acrílico y del acrilato de etilo  
 5 ratio molar significa: ratio molar entre el hipofosfito de sodio y el ácido maléico

Se distinguen entonces 2 grupos:

10 - el grupo 1 de los homopolímeros de la invención que conducen a una eficacia antisarro importante: la masa de sarro es inferior a 120 mg;

- el grupo 2 de los polímeros del ácido acrílico y del ácido maléico del arte anterior, que conducen a una acción antisarro moderada: la masa de sarro formado es superior a 120 mg.

15 Por consiguiente, es la doble elección de homopolímeros del anhídrido maléico y del sistema catalítico particular de la invención en una ratio muy precisa, lo que conduce a dichos resultados.

20 En particular cabe destacar que:

- un homopolímero del ácido maléico fabricado con otro sistema catalítico es menos eficiente (ensayo n° 7);

25 - un homopolímero del ácido acrílico fabricado con un sistema catalítico y una ratio idénticos a los de la invención también es menos eficiente (ensayo n° 6).

El HEDP sigue siendo el producto más eficiente, pero no puede satisfacer al profesional debido a su concentración demasiado elevada en fósforo (que representa el 30% de su masa).

30 En segundo lugar, se ha buscado discriminar, entre los productos del grupo 2 que presentan una eficacia antisarro casi idéntica, los que eran los más eficaces en términos de poder antiadherencia.

35 En el cuadro 2, se han clasificado los ensayos correspondientes por orden decreciente de eficacia antiadherente, es decir por masa decreciente de sarro que se ha adherido a las paredes, al mismo tiempo que se indica el resultado obtenido para el HEDP.

**Tabla 2**

Ensayo n°	Horas Invención INvención	Naturaleza	Catalizador INvención/ Horas Invención	Ratio molar	Masa sarro adherido (mg)
15	IN	homo M	IN	0,38	19
14	IN	homo M	IN	0,50	22
13	IN	homo M	IN	0,59	25
8	HI	HEDP	-	-	32
12	IN	homo M	HI	0,77	41
11	IN	homo M	HI	0,98	44
10	IN	homo M	HI	0,28	46
9	IN	homo M	HI	0,77	49

40 Por tanto, se ve claramente que los ensayos correspondientes a la variante preferente de la invención (0,35-0,6 para la ratio molar entre el hipofosfito de sodio y el ácido maléico) conducen a resultados muchos mejores: no solamente con respecto a los demás polímeros de la invención sino también, con respecto al HEDP.

**Ejemplo 2**

Este ejemplo ilustra el uso de diferentes polímeros en detergencia, para los cuales se ha medido el poder antisarro y el poder antiadherencia con respecto al sarro precipitado, en una aplicación tipo tratamiento del agua.

5 Se prueban los polímeros según un procedimiento definido por la Solicitante y que utiliza un agua natural con las características siguientes:

- dureza calcio-magnesio = 420 ppm en equivalentes carbonato de calcio;
- alcalinidad = 290 ppm en equivalentes carbonato de calcio.

10 Esta agua natural es aditivada con 2 ppm activos de los polímeros y aditivos probados y luego almacenada en frascos de vidrio cerrados herméticamente y colocados en un baño de agua agitado a una temperatura de 80 grados durante 60 horas. Transcurrido este tiempo, se retiran los frascos del baño y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

15 Se saca entonces una muestra de agua y se pasa por un filtro de 0,45 micrómetro con el fin de eliminar las sales precipitadas. Una dosificación de la dureza de esta muestra filtrada, por complexometría con el EDTA, permite cuantificar el porcentaje de sales alcalinotérricas que quedan en solución y por consiguiente el porcentaje de precipitado formado durante la prueba.

20 A continuación, se vacían los frascos y se enjuagan delicadamente con agua destilada, teniendo cuidado de no eliminar mecánicamente el sarro adherido a las paredes. Posteriormente, se decapa cada frasco con una solución de ácido nítrico al 2 %, siendo la solución resultante del decapado cuidadosamente recolectada y la dureza de esta solución medida mediante dosificación complexométrica con el EDTA. Esta operación permite determinar la cantidad de sarro adherido que se ha formado durante la prueba.

25 Los dos resultados obtenidos permiten cuantificar:

- el poder inhibitor de precipitación de los polímeros probados, expresado en masa de sarro formado;
- el poder antiadherente de los polímeros medido a partir de la masa de sarro que se ha adherido a las paredes.

En este ejemplo, sólo el HEDP ha sido probado para el arte anterior, como referencia del mercado.

35 Para la invención sólo se han probado los polímeros correspondientes a la variante preferente, es decir a los productos que fueron utilizados en los ensayos n° 13, 14 y 15 del ejemplo anterior.

40 Se indican los resultados en el cuadro 3, llevando los polímeros el mismo número de ensayo que en el ejemplo anterior.

**Tabla 3**

Ensayo n°	Horas Invención INvención	Naturaleza	Catalizador INvención/ Horas Invención	Ratio molar	Masa sarro (mg)	Masa sarro adherido (mg)
15	IN	homo M	IN	0,38	3,5	2,0
13	IN	homo M	IN	0,59	3,5	2,1
14	IN	homo M	IN	0,50	4,4	2,5
8	HI	HEDP	-	-	4,6	2,7
blanco	HI	-	-	-	50,5	31,5

45 Estos resultados demuestran la superioridad de los polímeros según la invención, y el interés de seleccionar el intervalo 0,35-0,6 para la ratio molar entre el hipofosfito de sodio y el ácido maléico.

50

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. El uso, como agente con la doble función antisarro y antiadherencia, de homopolímeros caracterizados en que proceden de un proceso de polimerización del ácido maléico que utiliza como sistema catalítico del agua oxigenada e hipofosfito de sodio, donde la ratio molar hipofosfito de sodio / ácido maléico está incluida entre 0,35 y 0,6.
- 10 2. El uso según la reivindicación 1, de homopolímeros procedentes de un proceso de polimerización del ácido maléico, caracterizado en que dicho proceso se realiza sin ningún agente de descomposición del agua oxigenada en radicales libres o de cualquier otro generador de radicales libres así como con la ausencia de cualquier persal o cualquier otro agente de transferencia.
- 15 3. El uso según la reivindicación 2, de homopolímeros procedentes de un proceso de polimerización del ácido maléico, caracterizado en que en dicho proceso, toda la cantidad necesaria de hipofosfito de sodio es introducida a lo largo de la reacción de polimerización en el pie de cuba del reactor que sólo contiene agua.
- 20 4. El uso según la reivindicación 2, de homopolímeros procedentes de un proceso de polimerización del ácido maléico, caracterizado en que en dicho proceso, toda o parte de la cantidad necesaria de hipofosfito de sodio es introducida antes del inicio de la polimerización como carga en el pie de cuba del reactor en presencia eventualmente de todo o parte del ácido maléico en estado ácido o eventualmente parcial o totalmente neutralizados mediante una solución básica y en que la reacción de obtención de los homopolímeros se desarrolla sin añadir metales y / o sales metálicas iniciando la descomposición del agua oxigenada.
- 25 5. El uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, de homopolímeros procedentes de un proceso de polimerización del ácido maléico, caracterizado en que dichos homopolímeros presentan un peso molecular, medido por Cromatografía en Fase Gaseosa (GPC), incluido entre 400 g/mol y 2.000 g/mol, preferentemente entre 400 y 900 g/mol.
- 30 6. El uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que se realiza en formulaciones acuosas elegidas entre composiciones detergentes y preferentemente lejías, y composiciones para el tratamiento de las aguas.