

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 289**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C11D 3/33 (2006.01)

C08L 33/00 (2006.01)

C08L 35/00 (2006.01)

C08J 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2009 E 09726615 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2260093**

54 Título: **Composición para lavavajillas que contiene un copolímero sulfonado**

30 Prioridad:

31.03.2008 JP 2008091377

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

25.03.2015

73 Titular/es:

**THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)
299 E. Sixth Street
Cincinnati, OH 45202 , US**

72 Inventor/es:

**TSUMORI, TAKAHIRO y
NAKANO, MASATO**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 532 289 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).

DESCRIPCION

Composición para lavavajillas que contiene un copolímero sulfonado

Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para elaborar una composición de lavavajillas (LV) que comprende un copolímero soluble en agua basado en ácido maleico, que contiene un grupo sulfónico (o sulfonato).

Técnica anterior

Muchas composiciones de lavavajillas incorporan polímeros dispersantes con capacidad para capturar iones de calcio. Se sabe que muchos polímeros basados en ácido acrílico con grupos carboxilo, copolímeros basados en ácido maleico/ácido acrílico, poseen de forma convencional una capacidad de captura de iones de calcio, capacidad de dispersión de arcillas, por lo que se han utilizado ampliamente en composiciones detergentes, dispersantes inorgánicos de pigmentos, reactivos de aglomerado, inhibidores de incrustaciones, agentes quelantes, agentes de tratamiento de fibras.

Como método de producción del polímero basado en ácido acrílico, se describen los documentos JP-62-270605 A, JP-05-239114 A, y similares. Además, como método de producción del copolímero basado en ácido maleico/ácido acrílico, hay descritos diversos documentos tales como JP-05-247143 A, JP-03-2167 B, JP-03-14046 B, y JP-2574144 B, por lo que se han intentado mejoras de las capacidades anteriores.

En JP-A-2000355615 se describen composiciones detergentes que comprenden copolímeros con 30%-70% en moles de ácido dicarboxílico, 30%-70% en moles de ácido monocarboxílico y 2%-16% en moles de monómero sulfónico, con un peso molecular de 2000-20000.

En WO-A-2008017620 se describen composiciones de lavavajillas que comprenden copolímeros de 30%-52% en moles de ácido maleico, 56%-37% en moles de ácido acrílico y 10%-14% en moles de ácido vinil-sulfónico.

La US-B-6207780 describe composiciones de lavavajillas que comprenden un aditivo reforzante de la detergencia como el citrato, carbonato y un copolímero de bajo peso molecular que comprende 10%-70% en moles (25-55) de ácido dicarboxílico como el ácido maleico, 20%-85% en moles (30-60) de monocarboxílico como el ácido acrílico y 0,1%-40% en moles (1-5 o 15-40) de derivado del ácido sulfónico como el ácido metalil-sulfónico.

Sin embargo, al tiempo que presenta una elevada capacidad de captura de iones calcio, el copolímero basado en ácido maleico/ácido acrílico apenas ejerce el efecto de la capacidad de dispersión de arcilla, en particular, en condiciones en las que la dureza del agua es elevada. Esto se debe a que, en particular, el copolímero basado en ácido maleico se deteriora notablemente en cuanto a sus propiedades antigelificación (resistencia a la dureza, es decir, la solubilidad en agua del polímero en presencia de un componente de dureza) cuando aumenta el contenido de una unidad estructural originada a partir del ácido maleico. Esto no constituye un problema demasiado importante en el caso de un agua blanda con poca dureza, como el agua en Japón, pero en todo el mundo, el uso del copolímero causa un gran problema en regiones en las que el agua es muy dura, como en Estados Unidos de América y en China.

Además, el polímero basado en ácido acrílico ejerce la capacidad dispersora de arcilla en cierto grado debido a la ausencia de una unidad estructural originada a partir del ácido maleico, pero es difícil decir que el polímero basado en ácido acrílico tiene una capacidad suficiente de captura de iones de calcio.

El copolímero soluble en agua, comparado con el copolímero basado en ácido maleico / ácido acrílico o el polímero basado en ácido acrílico, ejerce una capacidad favorable de captura de iones calcio, una capacidad dispersante de arcilla, y una capacidad supresora de la deposición de carbonato cálcico en condiciones de dureza elevada. Sin embargo, el copolímero soluble en agua tiene un problema, y es que un detergente se colorea de amarillo cuando se utiliza como aditivo en polvo para detergentes.

Descripción de la invenciónProblemas que debe resolver la invención

Considerando lo anteriormente expuesto, es necesaria una composición capaz de ejercer una elevada capacidad de supresión de deposición de carbonato cálcico incluso en condiciones de elevada dureza del agua, al tiempo que suprime la coloración de un agente en polvo hacia el amarillo cuando se utiliza como formulación de detergente en polvo.

Medios para resolver los problemas

5 La presente invención se refiere a un proceso para elaborar una composición detergente para lavavajillas (LV) que proporciona una composición que incluye un aditivo reforzante de la detergencia y un copolímero soluble en agua que se polimeriza con peróxido de hidrógeno.

10 Dicho copolímero soluble en agua incluye al menos, (a) de 30% a 60% de moles del copolímero con un monómero de ácido dicarboxílico insaturado monoetilénico (o dicarboxilato) de 4 a 6 átomos de carbono o su anhídrido ("monómero (a)"), (b) de 30% a 60% en moles del copolímero con un monómero de ácido monocarboxílico insaturado monoetilénico (o monocarboxilato) de 3 a 8 átomos de carbono ("monómero (b)"), y (c) de 5% a 15% en moles del copolímero con un monómero insaturado monoetilénico con un grupo sulfónico (o sulfonato) ("monómero (c)"); y el copolímero soluble en agua tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 o más y 50.000 o menos durante la polimerización.

Efecto de la invención

15 Según la presente invención, puede proporcionarse una composición capaz de ejercer una elevada capacidad de supresión de deposición de carbonato cálcico incluso en condiciones de elevada dureza del agua, al tiempo que se elimina la coloración de un agente en polvo con un color amarillo cuando se utiliza como una formulación de detergente en polvo.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

20 Todos los porcentajes, partes y relaciones se basan en el peso total de las composiciones, salvo que se indique lo contrario. Todos estos pesos al pertenecer a ingredientes enumerados están basados en el nivel de sustancia activa y, por consiguiente, no incluyen disolventes o subproductos que pudieran estar incluidos en materiales comerciales, salvo que se indique lo contrario. El término "porcentaje en peso" puede denotarse como "% en peso" en la presente memoria.

Todos los pesos moleculares en la presente memoria son peso molecular promedio en peso expresado como gramos/mol, salvo que se indique lo contrario.

30 En la presente memoria, "que comprende" significa que pueden añadirse otras etapas y otros ingredientes que no afecten al resultado final. Este término abarca los términos "que consiste en" y "que esencialmente consiste en". Las composiciones y los métodos/procesos pueden comprender, consistir en, y consistir prácticamente en, los elementos esenciales y limitaciones de la invención descrita en la presente memoria, así como cualquiera de los ingredientes, componentes, etapas adicionales u opcionales o limitaciones descritos en la presente memoria.

35 La expresión "polímero" en la presente memoria incluye materiales, ya sean fabricados por polimerización de un tipo de monómero, o de dos (*es decir*, copolímeros) o más tipos de monómeros.

40 La expresión "soluble en agua", en la presente memoria significa que una sustancia es soluble en agua en la presente composición. En general, la sustancia debería ser soluble a 25 °C a una concentración de al menos aproximadamente 0,1% en peso del disolvente acuoso, preferiblemente al menos aproximadamente 1%, más preferiblemente al menos aproximadamente 5%, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 15%.

Copolímero soluble en agua

45 La composición para LV incluye un copolímero soluble en agua como componente esencial. El copolímero soluble en agua comprende, (a) de 30% a 60% en moles de un copolímero con un monómero de ácido dicarboxílico insaturado monoetilénico (o dicarboxilato) de 4 a 6 átomos de carbono o su anhídrido en, (b) de 30% a 60% en moles de un copolímero con un monómero de ácido monocarboxílico insaturado monoetilénico (o monocarboxilato) de 3 a 8 átomos de carbono, y (c) de 5% a 15% en moles de un copolímero con un monómero insaturado monoetilénico con un grupo sulfónico (o sulfonato). El copolímero soluble en agua tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 o hasta 50.000, más preferiblemente de 6000 a 15.000, y con máxima preferencia de 8300 a 13.000.

A continuación se describen los componentes respectivos del copolímero soluble en agua en cada punto.

55 Ejemplos del ácido dicarboxílico insaturado monoetilénico (o dicarboxilato) con 4 a 6 átomos de carbono como el monómero (a) incluyen ácido maleico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido fumárico, y ácido citracónico y sus sales, y sus anhídridos si el ácido puede tener una forma anhidra. Pueden utilizarse solos o en combinación como mezcla. Además, pueden utilizarse derivados de estos compuestos ilustrados en una medida tal que no se perjudiquen las características del copolímero soluble en agua y no se inhiba una reacción de polimerización. Es especialmente preferido el ácido maleico (o un maleato), o el anhídrido maleico.

60 Ejemplos del ácido monocarboxílico insaturado monoetilénico (o monocarboxilato) de 3 a 8 átomos de carbono como monómero (b) incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, y ácido α -hidroxiacrílico, y sales de estos ácidos. Pueden utilizarse solos o en combinación como mezcla. Además, pueden utilizarse derivados de estos compuestos ilustrados en una medida tal que no se perjudiquen las características del copolímero

soluble en agua y no se inhiba la reacción de polimerización. Son especialmente preferidos el ácido acrílico y el ácido metacrílico, y sales de los ácidos.

5 Ejemplos del monómero insaturado monoetilénico con un grupo sulfónico (o sulfonato) como el monómero (c) incluyen ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico, ácido vinil-sulfónico, ácido alil-sulfónico, ácido metalil-sulfónico, ácido estirén-sulfónico, ácido 2-acrilamida-2-metil propanosulfónico, sulfoetil-acrilato, sulfoetil-metacrilato, sulfopropil-acrilato, sulfopropil-metacrilato, y ácido 2-hidroxi-3-butenosulfónico, y sales de los mismos. Pueden utilizarse solos o en combinación como mezcla. Se prefieren el ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamida-2-metil propanosulfónico, sulfoetil-acrilato, sulfoetil-metacrilato, ácido 2-hidroxi-3-butenosulfónico, y sales de los mismos. Especialmente preferido es el ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico y su sal, debido a que la capacidad supresora de la deposición de carbonato cálcico de la solución acuosa de copolímero soluble en agua, o el polvo que contiene el copolímero soluble en agua, pasa a ser alta. Además, debido a que la estabilidad frente al tiempo de un copolímero así obtenido es elevada, se prefiere el ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico, y su sal como monómero insaturado monoetilénico con un grupo sulfónico (o sulfonato).

15 Además, la expresión “-ato” utilizada en la presente invención hace referencia, por ejemplo, a una sal o a un metal alcalino como el sodio o el potasio, a una sal de un metal alcalinotérreo como el calcio o el magnesio, a una sal de amonio, o a una sal de amina orgánica como la monoetanolamina o la trietanolamina. Pueden utilizarse solos o en combinación como mezcla. Se prefiere una sal de un metal alcalino, como el sodio o el potasio, y es especialmente preferida una sal sódica. A continuación, éstas se denotan simplemente como “-ato” en la presente invención.

20 El copolímero soluble en agua puede incluir una estructura que se origina a partir de otro monómero (citado como “monómero (d)”) además de la estructura que se origina de los monómeros (a) a (c) anteriores. El monómero (d) no está especialmente limitado y puede ser uno de los monómeros solubles en agua e insolubles en agua siempre que el monómero (d) sea un monómero insaturado monoetilénico copolimerizable con los monómeros (a) a (c) y el monómero (d) no reduzca la solubilidad en agua del copolímero obtenido.

25 Una relación de composición de estos monómeros (a) a (d) en el copolímero es, en relación molar, (a)/(b)/(c)/(d) = 30 a 70/30 a 70/2 a 16/0 a 5, y preferiblemente 40 a 60/40 a 60/5 a 15/0 a 5, y el total es 100% en moles.

30 *Composición detergente para lavavajillas*

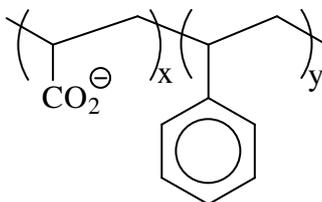
Los copolímeros en la presente memoria pueden estar presentes en composiciones para LV, incluidas composiciones sólidas para lavavajillas, composiciones líquidas para lavavajillas, y composiciones de formas de dosis unitaria / pastillas para lavavajillas.

35 Las composiciones para LV pueden comprender tensioactivos no iónicos poco espumantes (NIPE). Los NIPE pueden estar presentes en cantidades de aproximadamente 0,25% a aproximadamente 4%. Los NIPE se utilizan, de forma más típica, en detergentes para aparatos automáticos dada su acción mejorada de descolgamiento de agua (especialmente del vidrio) que confieren a los detergentes en gel para aparatos automáticos. Los NIPE preferidos incluyen tensioactivos alcoxilados no iónicos, especialmente etoxilatos derivados de alcoholes primarios, y mezclas de los mismos con tensioactivos más sofisticados, tales como polímeros de bloques inversos de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno. Es bien sabido que los tensioactivos del tipo de PO/EO/PO poliméricos tienen acción antiespumante o supresora de espuma, especialmente en relación con manchas de ingredientes comunes de alimentos, como huevo. En una realización preferida, el NIPE es un tensioactivo etoxilado derivado de la reacción de un alcohol monohidroxi o alquil fenol que contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, excluyendo los átomos de carbono cíclicos, con de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 moles de óxido de etileno por moles de alcohol o alquil fenol por término medio. Un NIPE especialmente preferido se deriva de un alcohol graso de cadena lineal que contiene de aproximadamente 16 a aproximadamente 20 átomos de carbono (alcohol C-16 a C-20), preferiblemente un alcohol C16, condensado con una media de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 moles, preferiblemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 moles y con máxima preferencia de aproximadamente 7 a aproximadamente 9 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Preferiblemente, el tensioactivo no iónico etoxilado así derivado tiene una distribución estrecha de grupos etoxilatos con respecto a la media.

50 El tensioactivo NIPE puede contener opcionalmente óxido de propileno en una cantidad de hasta aproximadamente 15% en peso. Algunos de los compuestos tensionactivos de polímero de bloque designados como PLURONIC® y TETRONIC® por BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Mich., son adecuados en detergentes en gel para aparatos automáticos de la invención. Los NIPE que también pueden utilizarse incluyen un polietoxilato de alcohol C-18, con un grado de etoxilación de aproximadamente 8, comercializado como “SLF-18 Poly-tergent” de BASF Corp.

60 Las composiciones para LV pueden contener de forma adicional un polímero dispersante de forma típica en el intervalo de 0 a aproximadamente 30%, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 20%, más preferiblemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de las composiciones para LV. El polímero dispersante pueden ser diaminas catiónicas etoxiladas o poliaminas catiónicas etoxiladas, descritas en US-4.659.802. Otros polímeros dispersantes adecuados incluyen copolímeros sintetizados a partir del ácido acrílico, del ácido maleico y del ácido metacrílico, tales como ACUSOL® 480N y ACUSOL 588® suministrados por Rohm & Haas y copolímeros dispersantes acrílico-maleico (relación 80/20) de grupo terminal fosfónico comercializados bajo el nombre comercial Acusol 425N® comercializado por Rohm & Haas. Los polímeros que contienen monómeros de carboxilato y sulfonato, como los polímeros ALCOSPERSE® (suministrados por

Alco) también son polímeros dispersantes aceptables. En una realización, un polímero ALCOSPERSE® comercializado bajo el nombre comercial ALCOSPERSE® 725, es un copolímero de estireno y ácido acrílico con la siguiente estructura:



x: y = 60: 40, o 50: 50, Pm = 8000.

ALCOSPERSE® 725 puede también proporcionar una ventaja de inhibición de corrosión de metales.

Otros polímeros dispersantes son copolímeros de poliácido modificados de bajo peso molecular, incluidos los copolímeros de bajo peso molecular de ácidos carboxílicos insaturados alifáticos en las patentes US-4.530.766 y US-5.084.535 y en la solicitud de patente europea EP-66.915, publicada el 15 de diciembre de 1982.

Las composiciones para lavado de vajillas pueden utilizar aditivos reforzantes de la detergencia para ayudar a controlar la dureza mineral y la dispersancia. Pueden usarse aditivos reforzantes de la detergencia inorgánicos y también orgánicos. La realización de tal producto de lavado de vajilla puede seleccionarse del grupo que consiste en fosfato, oligómeros o polímeros de fosfato y sales de los mismos, oligómeros y polímeros de silicato y sales de los mismos, aluminosilicatos, magnesioaluminosilicatos, citrato, metilglicina, ácido diacético y/o sales de los mismos, ácido diacético glutámico y/o sales de los mismos y mezclas de los mismos. Los aditivos reforzantes de la detergencia de fosfato incluyen, aunque no de forma limitativa, el metal alcalino, sales de amonio y de alcanolamónio de polifosfatos. Los aditivos reforzantes de la detergencia de silicato en la presente memoria son los silicatos que sean solubles en la medida en que no afecten negativamente a las características de formación de manchas/películas de la composición detergente en gel. Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo aluminosilicato pueden utilizarse en las presentes composiciones, aunque no se prefieren para detergentes para lavavajillas. Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo carbonato incluyen carbonatos de metal alcalinotérreo y de metal alcalino según se describe en la solicitud de patente alemana DE-2.321.001 publicada el 15 de noviembre de 1973. Pueden utilizarse diversos grados y tipos de carbonato sódico y sesquicarbonato sódico, algunos de los cuales son especialmente útiles como vehículos para otros ingredientes, especialmente tensioactivos detergentes. Los aditivos reforzantes de la detergencia orgánicos incluyen una amplia variedad de compuestos de policarboxilato. Otros aditivos reforzantes de la detergencia útiles incluyen los éter hidroxipolicarboxilatos, los copolímeros de anhídrido maleico con etileno o vinil metiléster, ácido 1, 3, 5-trihidroxi benceno-2, 4, 6-trisulfónico, y ácido carboximetiloxisuccínico, las diversas sales de metal alcalino, amonio y amonio sustituido de ácidos poliacéticos, tales como ácido etiléndiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos tales como ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico, y sales solubles de los mismos. Los aditivos reforzantes de la detergencia de tipo citrato, por ejemplo, ácido cítrico y sales solubles del mismo (especialmente sal sódica), son aditivos reforzantes de la detergencia de tipo policarboxilato de especial importancia para las formulaciones detergentes de limpieza intensiva para el lavado de ropa y formulaciones para lavavajillas debido a su disponibilidad de recursos renovables y a su biodegradabilidad. El ácido diacético de metilglicina y/o sales del mismo (MGDA) también pueden utilizarse como aditivos reforzantes de la detergencia en la presente composición. Un compuesto preferido de MGDA es una sal de ácido diacético de metilglicina. Las sales adecuadas incluyen la sal diamonio 1.0, la sal dipotásica y, preferiblemente, la sal disódica. El ácido diacético glutámico y/o las sales del mismo (GLDA) también pueden utilizarse como aditivos reforzantes de la detergencia en las presentes composiciones. Un compuesto preferido del GLDA es una sal del ácido diacético glutámico. Las sales adecuadas incluyen la sal diamónica, la sal dipotásica y, preferiblemente, la sal disódica. También puede utilizarse como aditivo reforzante de la detergencia el ácido 1-hidroxietilidén-1,1-difosfónico (HEDP) en las presentes composiciones.

Preferiblemente, el aditivo reforzante de la detergencia en la presente memoria no contiene fosfato. Más preferiblemente, el aditivo reforzante de la detergencia es un aditivo reforzante de la detergencia biodegradable, como el GLDA o el MGDA o una combinación de los mismos.

Puede añadirse perfume a las composiciones. Las composiciones detergentes pueden contener agentes eficaces como inhibidores de la corrosión y/o sustancias auxiliares contra el deslustre.

“Enzima detergente” en la presente memoria significa un enzima con un efecto de limpieza, de eliminación de manchas u otros efectos ventajosos en una composición detergente en gel. Las enzimas preferidas son hidrolasas, tales como proteasas, amilasas y lipasas. Muy preferidas para los lavavajillas son las amilasas y/o las proteasas, incluidos tanto los tipos comerciales actuales como los tipos mejorados. Las composiciones que contienen enzimas en la presente memoria pueden comprender de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 10%, preferiblemente de aproximadamente 0,005% a aproximadamente 8%, con máxima preferencia de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 6%, en peso de un enzima.

Las composiciones de la presente invención pueden contener también opcionalmente uno o más secuestrantes selectivos de un metal de transición, “quelantes” o “agentes quelantes”, p. ej., agentes quelantes de hierro y/o cobre y/o manganeso. Los agentes quelantes adecuados para su uso en la presente invención pueden seleccionarse del

grupo que consiste en aminocarboxilatos, fosfonatos (especialmente los aminofosfonatos), agentes quelantes aromáticos sustituidos polifuncionalmente, y mezclas de los mismos. Los agentes quelantes comerciales para su uso en la presente invención incluyen la serie DEQUEST, y quelantes de Monsanto, DuPont, y Nalco, Inc.

La composición detergente puede ser preferiblemente con formación de espuma reducida, fácilmente soluble en el medio de lavado y máxima eficacia a valores de pH que mejor lleven a una capacidad limpiadora mejorada, como aquellos en un intervalo deseablemente de aproximadamente pH 6,5 a aproximadamente pH 12,5, y preferiblemente de aproximadamente pH 7,0 a aproximadamente pH 12,0, más preferiblemente de aproximadamente pH 8,0 a aproximadamente pH 12,0. Los componentes de ajuste del pH se seleccionan deseablemente del hidróxido sódico o potásico, carbonato o sesquicarbonato sódico o potásico, silicato sódico o potásico, ácido bórico, bicarbonato sódico o potásico, borato sódico o potásico, y mezclas de los mismos.

Una realización se refiere a una composición para LV en gel que comprende agua, un espesante, un aditivo reforzante de la detergencia o quelantes, y opcionalmente un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en alcoholes alifáticos o aromáticos de bajo peso molecular, alquilenglicoles de bajo peso molecular, éteres de alquilenglicol de bajo peso molecular, ésteres de bajo peso molecular, alquilenaminas de bajo peso molecular, alcanolaminas de bajo peso molecular, y mezclas de los mismos.

En la composición detergente en gel puede utilizarse cualquier ingrediente adyuvante en cualquier cantidad. Por ejemplo, los ingredientes adyuvantes pueden seleccionarse del grupo que consiste en nanopartículas, moléculas de superficie funcionalizadas, polímeros, tensioactivos, tensioactivos auxiliares, iones de metal, proteínas, tintes, ácidos, abrillantadores ópticos, colorantes, sales de carga, hidrótrofos, conservantes, antioxidantes, germicidas, fungicidas, motas de color, agentes solubilizantes, vehículos y mezclas de los mismos.

De forma bastante típica, las composiciones limpiadoras en la presente memoria tales como detergentes para lavado de ropa, aditivos detergentes para lavado de ropa, limpiadores para superficies duras, pastillas sintéticas y de jabón para lavado de ropa, suavizantes de tejidos y líquidos y sólidos para el tratamiento de tejidos, y artículos de tratamiento de todo tipo requerirán varios adyuvantes, aunque los productos con una formulación bastante sencilla, como los aditivos blanqueantes, pueden requerir solo, por ejemplo, un agente blanqueante de oxígeno y un tensioactivo como se ha descrito en la presente memoria. Un listado comprehensivo de materiales adyuvantes para lavado de ropa o limpieza se puede encontrar en WO 99/05242.

Los adyuvantes limpiadores comunes incluyen aditivos reforzantes de la detergencia, enzimas, polímeros no tratados anteriormente, blanqueadores, activadores de blanqueadores (p. ej. Aldrich) como los descritos en la US-5.804.542, materiales catalíticos y similares excluyendo los materiales ya definidos anteriormente. Otros adyuvantes limpiadores en la presente memoria pueden incluir reforzadores de formación de las jabonaduras, supresores de las jabonaduras (antiespumantes) y similares, ingredientes activos diversos o materiales especializados tales como polímeros dispersantes (p. ej., de BASF Corp. o Rohm & Haas) distintos de los anteriormente descritos, motas de color, protección de plateados, agentes contra el deslustre y/o anticorrosión, tintes, cargas, germicidas, fuentes de alcalinidad, hidrótrofos, antioxidantes, agentes estabilizadores de enzimas, precursores de perfume, perfumes, agentes solubilizantes, vehículos, coadyuvantes del proceso, pigmentos, y, para las formulaciones líquidas, disolventes, agentes quelantes, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes, dispersantes, abrillantadores, supresores de las jabonaduras, tintes, agentes elastizantes de la estructura, suavizantes de tejidos, agentes antiabrasión, hidrótrofos, coadyuvantes del proceso, y otros agentes para el cuidado de tejidos, superficies y agentes para el cuidado de la piel. Los ejemplos adecuados de dichos otros agentes limpiadores y niveles de uso se encuentran en US-5.576.282, US-6.306.812 B1 y US-6.326.348 B1.

45 *Método de producción del copolímero*

Un método para la producción de un copolímero soluble en agua adecuado para las composiciones para LV en la presente memoria no está especialmente limitado, e incluye preferiblemente la polimerización en un disolvente acuoso en presencia de un iniciador radical de la polimerización utilizando un agente de transferencia de cadena. Como iniciador radical de la polimerización se utiliza el peróxido de hidrógeno.

A continuación se describe en detalle cada condición.

55 *Disolvente*

El disolvente que puede utilizarse en el método de producción del copolímero puede ser cualquier sustancia que sea adecuada para favorecer o mejorar la solubilidad de los monómeros a utilizar durante la polimerización. Preferiblemente, el disolvente es agua o en general una solución acuosa. Sin embargo, puede utilizarse un material orgánico como disolvente adecuado siempre que la polimerización no sea vea afectada negativamente.

Ejemplos específicos de disolvente orgánico incluyen: alcoholes inferiores como metanol, etanol y alcohol isopropílico; cetonas inferiores como acetona, metilacetona, y dietilcetona; éteres como dimetiléter, dietiléter, y dioxano; y amidas como el dimetilformaldehído. Pueden utilizarse solos y en combinación como mezcla.

Métodos de adición de monómeros

Los métodos de adición de los monómeros en el método de producción para el copolímero se describen de forma secuencial.

5

El monómero (a) se añade en la cantidad de 50% en peso o más, preferiblemente 80% en peso o más, y de forma especial preferiblemente una cantidad total como una cantidad cargada inicialmente con respecto a la cantidad de uso total del monómero (a). No se prefiere que la cantidad cargada inicialmente sea inferior a 50% en peso debido a que aumenta la cantidad de los productos que no han reaccionado en la última mitad de la polimerización y el monómero (a) en el copolímero no se introduce de manera uniforme, dando lugar al deterioro de la capacidad de captura de iones de calcio y de la capacidad antigelificación del copolímero que va a obtenerse. El grado de neutralización se describe más adelante.

10

El monómero (b) se añade a un sistema de reacción en la cantidad de 70% en peso o más, preferiblemente 90% en peso o más, y de forma especial preferiblemente la cantidad total con respecto a la cantidad de uso total del monómero (b) mediante un goteo sustancialmente continuo. No se prefiere que la relación de goteo sea inferior a 70% en peso (es decir, la cantidad inicialmente cargada sea 30% en peso o más) debido a que se produce una polimerización en bloque del monómero (b) en la polimerización inicial, y el copolímero puede tener un elevado peso molecular, dando lugar a efectos adversos en la capacidad de captura de iones de calcio, en la capacidad dispersante de arcilla en agua de elevada dureza, y en la capacidad antigelificación. El tiempo de goteo del monómero (b) es de 30 a 240 minutos, preferiblemente de 60 a 180 minutos, y de forma especial preferiblemente de 90 a 150 minutos. Cuando el tiempo de goteo es inferior a 30 minutos, se produce la polimerización en bloque del monómero (b) y cuando el tiempo de goteo supera los 240 minutos, se produce la polimerización en bloque del monómero (a). Por tanto, ambos casos afectan negativamente a la capacidad de captura de iones de calcio, a la capacidad dispersante de arcilla en agua de elevada dureza, y a la capacidad antigelificación; por ello ninguno de los casos anteriores es preferido. El grado de neutralización se describe más adelante.

15

20

25

Los métodos de adición del monómero (c) y del monómero (d) no están especialmente limitados. Puede establecerse una relación entre la cantidad inicialmente cargada de cada monómero y la cantidad en la que se añade por goteo el monómero y, cuando se añade por goteo el monómero, el tiempo de goteo puede ser apropiado, teniendo en cuenta la reactividad del monómero. El grado de neutralización se describe a continuación.

30

Grado de neutralización del monómero

35

El grado de neutralización del monómero es de 50% a 100% en moles y preferiblemente de 50% a 95% en moles con respecto a la cantidad total de los monómeros (a) a (d) en la etapa antes de que se cargue el iniciador de la polimerización. No se prefiere que el grado de neutralización sea inferior al 50% en moles o que supere el 100% en moles debido a que se reduce la eficacia de introducción del monómero (a), dando lugar a un deterioro en la capacidad de captura de iones de calcio y de la capacidad antigelificación del copolímero a obtener. Ejemplos del neutralizador para el monómero incluyen: hidróxidos de metales alcalinos, como el hidróxido sódico y el hidróxido potásico; hidróxidos de metales alcalinotérreos, como el hidróxido cálcico y el hidróxido magnésico; amonio; y sales orgánicas de aminas tales como la monoetanolamina y la trietanolamina. Pueden utilizarse solos o en combinación como mezcla. Se prefieren los hidróxidos de metales alcalinos como el hidróxido sódico y el hidróxido potásico, y es especialmente preferido el hidróxido sódico. A continuación se les cita simplemente como "neutralizador".

40

45

Un grado de neutralización durante la polimerización (es decir, durante el goteo de un monómero) no está especialmente limitado y puede fijarse cualquier grado de neutralización adecuado siempre que el grado de neutralización esté dentro del intervalo de pH de polimerización, que se describe más adelante. El grado de neutralización puede fijarse adecuadamente con un neutralizador considerando la reactividad del monómero.

50

Iniciador de la polimerización

55

El iniciador de la polimerización en el método de producción para el copolímero es el peróxido de hidrógeno. Puede utilizarse un agente de transferencia de cadena y un ión de metal polivalente como promotor de la descomposición de cada uno de los iniciadores. A continuación se describe específicamente el iniciador.

Iniciador radical de la polimerización

60

El iniciador radical de la polimerización para su uso en la presente invención es el peróxido de hidrógeno.

La cantidad de uso del iniciador radical de la polimerización es de 2 g a 10 g, y preferiblemente de 3 g a 8 g en total por 1 mol de monómero. No se prefiere que la cantidad de uso sea inferior a 2 g debido a que la cantidad residual del monómero aumenta significativamente. Además, tampoco se prefiere que la cantidad de uso supere los 10 g, por los siguientes motivos: ya no se observa ningún efecto aditivo del iniciador; la

65

cantidad de uso es económicamente desventajosa; y se reduce la pureza de contenido del copolímero obtenido con una cantidad excesiva de iniciador, dando lugar al deterioro de propiedades físicas como la capacidad de captura de iones de calcio.

5 El método de adición de un iniciador radical de la polimerización no está especialmente limitado. Sin embargo, considerando su propiedad de descomposición, la cantidad en la que se añade por goteo el iniciador radical de la polimerización de forma sustancialmente continua, es preferiblemente de 50% en peso o más de la cantidad predeterminada requerida, de forma especial preferiblemente de 80% en peso o más, y con máxima preferencia, la cantidad total con respecto a la cantidad de uso total del iniciador radical de la polimerización.

10 El tiempo de goteo no está especialmente limitado y preferiblemente ajustado adecuadamente según se desee debido a que el tiempo de goteo afecta al peso molecular y a la distribución de pesos moleculares del polímero a obtener. Los iniciadores que se descomponen con relativa rapidez, como los persulfatos, p. ej., el persulfato amónico, el persulfato potásico, y el persulfato sódico, preferiblemente se añaden por goteo hasta el momento en que finaliza el goteo de los monómeros, y el goteo del iniciador se detiene preferiblemente transcurridos 30 minutos después de que finalice el goteo de los monómeros y, de forma especial preferiblemente de 5 a 20 minutos después de finalizar el goteo de los monómeros. De lo anterior, puede descubrirse un efecto tal que la cantidad residual de los monómeros en el copolímero pueda reducirse notablemente. Obsérvese que incluso cuando el goteo del iniciador finaliza antes de que finalice el goteo de los monómeros, la polimerización no se ve afectada negativamente. En ese momento, el tiempo de goteo del iniciador puede ajustarse según la cantidad residual de los monómeros en el copolímero obtenido.

25 El tiempo en el que se inicia el goteo del iniciador no está limitado y puede fijarse adecuadamente. Por ejemplo, el goteo del iniciador puede iniciarse antes de que se inicie el goteo de los monómeros si así se desea. De forma alternativa, concretamente cuando se utilizan dos o más iniciadores en combinación, se inicia el goteo de un iniciador, y transcurrido un periodo de tiempo predeterminado o finalizado el goteo, puede iniciarse el goteo de otro iniciador. El momento de inicio del goteo del iniciador puede fijarse adecuadamente según la velocidad de descomposición del iniciador, y según sea la reactividad de los monómeros.

Agente de transferencia de cadena

35 Puede utilizarse un agente de transferencia de cadena como modificador del peso molecular para el copolímero según sea necesario junto con el iniciador de la polimerización radical en la medida en que la polimerización no se vea afectada negativamente. Ejemplos de agente de transferencia de cadena incluyen, pero sin limitarse especialmente a, un sulfito, un bisulfito, y un hipofosfito. Pueden utilizarse solos o en combinación.

40 La cantidad de uso del agente de transferencia de cadena es preferiblemente del doble, o menos, de la cantidad del iniciador en relación de peso. No se prefiere que la cantidad de agente de transferencia de cadena supere dos veces la cantidad del iniciador debido a que se provoca una reducción de la pureza del copolímero. Además, un método para añadir un agente de transferencia de cadena y el tiempo de goteo en el caso en que se añade por goteo el agente de transferencia de cadena, no está especialmente limitado, y puede fijarse según la preferencia del formulador.

Ión de metal polivalente

50 Puede utilizarse un ión de metal polivalente como promotor de la descomposición del iniciador radical de la polimerización, según sea necesario, junto con el iniciador. Un ión de metal polivalente eficaz que puede utilizarse es, por ejemplo, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cu^{+} , V^{2+} , V^{3+} , o VO_2^{+} . Pueden utilizarse solos o en combinación. Aunque la solución acuosa de copolímero soluble en agua se caracteriza por incluir peróxido de hidrógeno, la adición del ión de metal polivalente causa la descomposición del peróxido de hidrógeno. Por tanto, no se prefiere añadir el ión de metal polivalente debido a que ha de añadirse más peróxido de hidrógeno para obtener los efectos deseables.

60 Cuando se añade el ión de metal polivalente, un método de adición del ión de metal polivalente no está especialmente limitado. El ión polivalente se añade preferiblemente antes de que finalice el goteo de los monómeros y, de forma especial preferiblemente la cantidad total del ión de metal polivalente se carga en la etapa inicial. Además, la cantidad de uso es preferiblemente de 100 ppm o menos con respecto a la cantidad total del líquido de reacción. No se prefiere que la cantidad de uso supere los 100 ppm debido a que ya no se observa un efecto aditivo y el copolímero obtenido está considerablemente coloreado, por lo que el copolímero no puede utilizarse como composición detergente.

65 Cuando se añade el ión de metal polivalente, la forma de suministro del ión de metal polivalente no está especialmente limitada, pudiendo utilizarse cualquier compuesto de metal y metales siempre que estén ionizados en

un sistema de reacción de polímeros. Ejemplos de compuesto de metal y de metal incluyen: sales de metal solubles en agua como el oxitricloruro de vanadio, tricloruro de vanadio, oxalato de vanadio, sulfato de vanadio, anhídrido del ácido vanádico, metavanadato amónico, sulfato hipovanadoso amónico $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, sulfato vanadoso amónico $[(\text{NH}_4)\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, acetato de cobre (II), bromuro de cobre (II), acetilacetato de cobre (II), cloruro cúprico, cloruro de cobre amónico, carbonato de cobre, cloruro de cobre (II), citrato cúprico (II), formiato de cobre (II), hidróxido de cobre (II), nitrato de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre (II), maleato de cobre, fosfato de cobre, sulfato de cobre (II), cloruro cuproso, cianuro de cobre (I), yoduro de cobre, óxido de cobre (I), tiocianato de cobre, acetilacetato de hierro, citrato de hierro y amonio, oxalato férrico amónico, sulfato ferroso amónico, sulfato férrico amónico, citrato de hierro, fumarato de hierro, maleato de hierro, lactato ferroso, nitrato férrico, pentacarbonilo de hierro, fosfato férrico, pirofosfato férrico; óxidos de metal como el pentóxido de vanadio, óxido de cobre (II), óxido ferroso, y óxido férrico; sulfuros metálicos como sulfato de cobre (II) y sulfato de hierro; polvo de cobre; y polvo de hierro. La composición del monómero para la polimerización incluye aditivos tales como el monómero anterior, un iniciador de la polimerización, un agente de transferencia de cadena, y un ión de metal polivalente. Obsérvese que puede añadirse otro aditivo distinto de los aditivos ilustrados en la composición del monómero, en la medida en que no se inhiba la reacción de la polimerización y no se inhiban las propiedades físicas del copolímero soluble en agua obtenido.

Otras condiciones de polimerización

Otras condiciones de polimerización en el método de producción del copolímero son el pH, la temperatura, la concentración, y la presión en el momento de la polimerización. Estas condiciones se describen en detalle de forma secuencial.

pH en el momento de la polimerización

El pH en el momento de la polimerización cuando se finaliza la carga inicial (es decir, inmediatamente antes del inicio del goteo de un monómero que vaya a añadirse por goteo o, cuando el goteo del iniciador de la polimerización se inicia antes del goteo del monómero, inmediatamente antes del comienzo del goteo del iniciador de la polimerización) es de 5 a 13, preferiblemente de 5 a 12, y más preferiblemente de 8 a 12. Tras ello, según sea el comienzo del goteo del monómero, se inicia la polimerización, y se lleva a cabo preferiblemente el siguiente ajuste: el pH se reduce gradualmente durante el curso de la polimerización. El pH de los reactivos se ajusta preferiblemente a entre 4 y 8 en el momento en que finaliza el goteo de los monómeros.

En general, la polimerizabilidad del monómero (a) es difícil comparada con la del monómero (b). Por tanto, el monómero (a) se añade en gran cantidad en la etapa de carga inicial. No obstante, en ese caso, la concentración del monómero (a) es abrumadoramente mayor comparado a la del monómero (b) en la etapa temprana de la polimerización, por lo que puede producirse la polimerización en bloque del monómero (a). Considerando lo anterior, en el método de producción en la presente memoria, debe ajustarse el pH para controlar la polimerizabilidad del monómero (a), de forma que el pH quede ajustado dentro del intervalo anterior (5 a 13). El monómero (a) es un monómero que posee un ácido dicarboxílico, y los tipos posibles del monómero se clasifican en los tres tipos siguientes: un tipo en el que ambos grupos carboxilo son ácidos, un tipo en el que uno de los grupos es ácido, y un tipo en el que ambos grupos son neutros. De ellos, el tipo en el que uno de los grupos es ácido, es decir, un tipo semineutro, es el más rico en polimerizabilidad, por lo que la polimerizabilidad del monómero (a) puede controlarse controlando la abundancia de las moléculas del monómero (a) del tipo semineutro. Es decir, en la etapa temprana de la polimerización, debe aumentarse a cantidad de las moléculas del tipo semineutro, debido a que la polimerizabilidad del monómero (a) también se reduce a medida que la abundancia de las moléculas del tipo semineutro se suprime en cierta medida, y la polimerización progresa, por lo que la concentración del monómero (a) mismo se reduce. Los inventores han llegado al ajuste anterior del pH teniendo en cuenta estos hallazgos.

Obsérvese que el “neutralizador” descrito en la sección titulada “Métodos de adición de monómeros” únicamente debe utilizarse adecuadamente como ajustador de pH según sea necesario. Obsérvese que el pH final únicamente debe ajustarse a un pH deseado utilizando adecuadamente el “neutralizador” tras la finalización de la polimerización según sea necesario.

Temperatura de polimerización

En el momento de la carga inicial no está especialmente limitada la temperatura. La temperatura es preferiblemente 80 °C o superior, más preferiblemente 90 °C o superior, de forma especial preferiblemente cercana al punto de ebullición de un disolvente de polimerización, y aún más preferiblemente el punto de ebullición del disolvente de polimerización durante un período de tiempo a partir del comienzo de la polimerización causado por el comienzo del goteo del monómero o iniciador de la polimerización hasta la finalización de la polimerización (o hasta la finalización del envejecimiento cuando se fija un período de tiempo adicional durante el cual el copolímero se envejece tras la finalización de la polimerización (finalización del goteo de todos los componentes, incluidos los monómeros, y los iniciadores de la

polimerización)). Cuando el pH y la concentración se ajustan tras la finalización de la polimerización, la temperatura no está especialmente limitada y puede ajustarse adecuadamente.

No se prefiere que la temperatura en el momento de la polimerización sea inferior a 80 °C debido a que la eficacia de la descomposición del iniciador de la polimerización se deteriora y a que aumenta la cantidad residual de monómeros en el copolímero a obtener. Además, se prefiere la polimerización en el punto de ebullición debido a que se facilita el control de la temperatura con lo que puede obtenerse una buena reproducibilidad de la polimerización y una calidad estable del copolímero a obtener.

Concentración de polimerización

La concentración de cada monómero en la polimerización de la composición del monómero para la reacción de polimerización no está especialmente limitada. La concentración en la carga inicial es de 35% a 75% en peso, preferiblemente de 40% a 70% en peso, y de forma especial preferiblemente de 45% a 60% en peso. No se prefiere que la concentración de cada monómero en la carga inicial sea inferior a 35% en peso considerando la productividad y debido a que se deteriora la reactividad del monómero (a). No se prefiere que la concentración supere el 75% en peso debido a que ya no se observa solubilidad en agua de los monómeros y se genera en el líquido de reacción un producto similar a una suspensión acuosa o un precipitado, dando lugar a una polimerización no uniforme.

Además, la concentración de contenido sólido del polímero en la finalización de la polimerización es de 35% a 65% en peso, preferiblemente de 40% a 60% en peso, y de forma especial preferiblemente de 45% a 60% en peso. La concentración de un producto de goteo (es decir, cada monómero) se ajusta de forma que la concentración corresponda al intervalo anterior. Una concentración de contenido sólido del polímero inferior a 35% en peso en la finalización de la polimerización da lugar a una reducción extrema en la concentración de contenido sólido del polímero. Por tanto, la concentración del polímero inferior a 35% en peso no es preferida desde el punto de vista de la eficacia económica, debido a que se deteriora la polimerizabilidad de los monómeros por lo que aumentan las cantidades residuales de los monómeros en el copolímero a obtener, reduciéndose con ello la productividad. Por el contrario, no es preferida la concentración de contenido sólido del polímero de más de 65% en peso debido a que la concentración da lugar a un incremento extremo en la concentración de contenido sólido del polímero, por lo que la solución de reacción presenta una elevada viscosidad, no puede obtenerse una polimerización uniforme, el polímero puede tener un peso molecular extremadamente elevado, y en particular, se afecta negativamente a la capacidad dispersante de arcilla en agua con dureza elevada. Además, la viscosidad de la solución del copolímero a obtener se vuelve elevada, por lo que no se prefiere la concentración del polímero de más de 65% en peso considerando también el manejo. Obsérvese que la concentración de contenido sólido del polímero tras la polimerización puede ajustarse adecuadamente.

Presión de polimerización

La presión en el momento de la polimerización no está especialmente limitada. La polimerización puede llevarse a cabo bajo presión incrementada, presión normal (presión atmosférica), o presión reducida.

Instalación de polimerización

La solución acuosa de copolímero soluble en agua incluye peróxido de hidrógeno como componente esencial. Por tanto, el uso del peróxido de hidrógeno como iniciador o como agente de transferencia de cadena contribuye a la simplificación de los procesos de producción y a la reducción del coste de producción. Sin embargo, en este momento, la presencia de un ión de metal en el sistema del polímero induce la descomposición del peróxido de hidrógeno. Cuando el ión de metal permanece en la solución de polimerización, puede producirse una descomposición del peróxido de hidrógeno con el tiempo incluso si se añade el peróxido de hidrógeno después de añadirse el ión de metal, por lo que es necesario añadir peróxido de hidrógeno adicional. Por tanto, la instalación de polimerización, en particular un horno de polimerización, preferiblemente se somete a un procesamiento de forma que no eluya el ión de metal. Ejemplos específicos del material de la instalación incluyen SUS316 y un metal sometido a un revestimiento con vidrio, como acero inoxidable sometido a un tratamiento de revestimiento de vidrio.

Concentración de peróxido de hidrógeno durante la polimerización

La relación de peso del peróxido de hidrógeno durante la polimerización se establece preferiblemente en 10 ppm o más con respecto al contenido sólido de la solución de polimerización debido a que mejora el tono de color del copolímero tras el secado.

En un método de producción preferido para la solución acuosa de copolímero soluble en agua, el contenido de peróxido de hidrógeno en la solución de polimerización en el momento en que se finaliza el goteo de todos los monómeros e iniciadores a un reactor (al finalizar la polimerización) se establece en de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 50.000 ppm en relación de peso con respecto al contenido sólido de la solución

acuosa de copolímero soluble en agua. A continuación, entre los métodos de prueba proporcionados, se proporciona el método para determinar el contenido en sólidos de la solución acuosa soluble en agua. Además, la solución acuosa de copolímero soluble en agua generalmente comprende de aproximadamente 33% a 99% de agua. Al producir la solución acuosa de copolímero soluble en agua tal como se ha descrito anteriormente, se mejora el tono de color del copolímero tras el secado. Además, mejora con el tiempo la estabilidad de la viscosidad de la solución acuosa de copolímero soluble en agua.

Cuando las etapas de producción del copolímero soluble en agua incluyen la etapa de envejecimiento tal como se describe más adelante (etapa de continuar el calentamiento y la incubación en un reactor (horno de polimerización) tras la polimerización) o una etapa de neutralización, el contenido del peróxido de hidrógeno en el momento en que se termina la etapa de envejecimiento o la etapa de neutralización (en el momento en que la solución de polimerización se elimina de un reactor sometida a un tratamiento de envejecimiento o a un tratamiento de neutralización) se fija en 10 ppm o más y en 50.000 ppm o menos con respecto a un contenido sólido de la solución de polimerización (solución acuosa de copolímero soluble en agua). Al producir la solución acuosa de copolímero soluble en agua como se ha descrito anteriormente, el tono de color del copolímero mejora tras el secado. Además, mejora la estabilidad de la viscosidad de la solución acuosa de copolímero soluble en agua frente al tiempo.

El contenido del peróxido de hidrógeno tras la finalización de la etapa de polimerización o tras finalizar la etapa de envejecimiento o la etapa de finalización de la neutralización es de 100 ppm a 5000 ppm en relación de peso con respecto al contenido sólido de la solución de polimerización (solución acuosa de copolímero soluble en agua). Obsérvese que se prefiere que el contenido de peróxido de hidrógeno se ajuste dentro del intervalo anterior en el momento de la última etapa en la etapa de polimerización, en la etapa de envejecimiento, y en la etapa de neutralización.

Etapa de envejecimiento/neutralización

Puede efectuarse una etapa de envejecimiento o de neutralización según sea necesario en el momento de la terminación de la polimerización. La etapa de envejecimiento se proporciona preferiblemente debido a que la cantidad residual de monómero puede reducirse mediante la etapa de envejecimiento. Dado que la cantidad de peróxido de hidrógeno en el líquido de reacción (líquido de polimerización, solución de polimerización) se reduce notablemente durante la etapa de envejecimiento o de neutralización, se proporciona preferiblemente una cantidad a añadir y un tiempo de adición de forma que el contenido de peróxido de hidrógeno no llegue a 10 ppm o menos con respecto al contenido sólido de la solución de polimerización. No se prefiere que el contenido de peróxido de hidrógeno sea de 10 ppm o menos con respecto al contenido sólido de la solución de polimerización durante la etapa de envejecimiento o durante la etapa de neutralización, debido a que el líquido de polimerización presenta un color. En un método preferido, el peróxido de hidrógeno se añade durante la etapa de envejecimiento o durante la etapa de neutralización, de modo que el contenido de peróxido de hidrógeno se mantenga en 10 ppm o más y en 50.000 ppm o menos con respecto al contenido del copolímero soluble en agua.

En la etapa de envejecimiento, se determina adecuadamente el tiempo de envejecimiento. Es decir, cuando se prolonga el tiempo de envejecimiento, puede reducirse la cantidad residual de monómero, y también la velocidad a la que se reduce la cantidad residual de monómero con un tiempo de envejecimiento mayor, por lo que se reduce la eficiencia de la producción. Por tanto, el tiempo de envejecimiento se determina mediante un equilibrio entre la cantidad aceptable de monómero residual y la eficiencia de la producción.

Composición de la solución acuosa de copolímero soluble en agua

La solución acuosa de copolímero soluble en agua incluye peróxido de hidrógeno como componente esencial. La solución acuosa de copolímero soluble en agua incluye peróxido de hidrógeno, por lo que la solución acuosa de copolímero soluble en agua es excelente en estabilidad durante el almacenamiento y, cuando se utiliza la solución acuosa de copolímero soluble en agua como materia prima para el detergente, se impide que el detergente se coloree de amarillo.

La relación de composición (contenido) del peróxido de hidrógeno en la solución acuosa de copolímero soluble en agua es de 100 ppm a 5000 ppm en relación de peso con respecto al contenido sólido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua. La frase "en relación de peso" en la presente invención significa que la relación de composición del peróxido de hidrógeno se representa mediante la fórmula siguiente: relación de composición del peróxido de hidrógeno con respecto al contenido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua (%) = peso del peróxido de hidrógeno / peso del contenido sólido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua $\times 100$; o, de forma similar, relación de composición del peróxido de hidrógeno con respecto al contenido sólido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua (ppm) = peso del peróxido de hidrógeno / peso del contenido sólido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua $\times 100 \times 10.000$.

El peso del contenido sólido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua en la presente memoria incluye el peso del copolímero soluble en agua, del monómero residual, del residuo del iniciador, y similares.

En la presente invención, el contenido sólido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua es un valor medido mediante el método de la sección <Medición del contenido sólido (concentración del contenido sólido) de la solución acuosa de copolímero > descrito más abajo. Cuando la relación de composición del peróxido de hidrógeno con respecto al contenido sólido es inferior a 10 ppm (relación de peso), se hace difícil obtener un efecto de mejora de la estabilidad durante el almacenamiento de la solución acuosa de copolímero soluble en agua. Además, cuando la solución acuosa de copolímero soluble en agua se utiliza como materia prima de detergente, se hace difícil impedir que el detergente se coloree de amarillo. Por otra parte, cuando la relación de composición del peróxido de hidrógeno con respecto al contenido sólido supera los 50.000 ppm (relación de peso), el comportamiento de un detergente tiende a deteriorarse cuando la solución acuosa de copolímero soluble en agua se mezcla en el detergente.

La relación de composición del peróxido de hidrógeno con respecto al contenido sólido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua es de 100 ppm a 5000 ppm. Cuando la relación de composición del peróxido de hidrógeno con respecto al contenido sólido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua está dentro del intervalo anterior, también puede suprimirse el cambio de viscosidad de la solución acuosa de copolímero soluble en agua con el tiempo.

La solución acuosa de copolímero soluble en agua incluye agua como componente esencial. La solución acuosa de copolímero soluble en agua se caracteriza por incluir de 33% a 99% de agua basándose en el peso total de la solución acuosa de copolímero soluble en agua. No se prefiere una concentración de agua inferior a 33% (relación de peso) debido a que la viscosidad de la solución acuosa de copolímero soluble en agua aumenta, lo que da lugar a un manejo difícil. No se prefiere una concentración de agua de 99% o más (relación de peso) debido a que aumenta el coste de transferencia o de almacenamiento.

En general, la cantidad de monómero residual es preferiblemente la menor posible. Específicamente, la cantidad residual del ácido monocarboxílico monoetilénico (o monocarboxilato) es preferiblemente de 1500 ppm o menos, más preferiblemente de 1000 ppm o menos, y aún más preferiblemente de 700 ppm o menos con respecto al contenido sólido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua. La cantidad residual del ácido dicarboxílico monoetilénico (dicarboxilato) es preferiblemente de 15.000 ppm o menos, más preferiblemente de 10.000 ppm o menos, y aún más preferiblemente 7000 ppm o menos con respecto al contenido sólido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua. La cantidad residual del monómero insaturado monoetilénico con un grupo sulfónico (o sulfonato) es preferiblemente de 15.000 ppm o menos, más preferiblemente de 10.000 o menos, y aún más preferiblemente de 7000 ppm o menos con respecto al contenido sólido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua.

Obsérvese que la solución acuosa de copolímero soluble en agua puede mezclarse con un compuesto insoluble en agua antes de su uso.

Además, un tono de color inadecuado de la solución acuosa de copolímero soluble en agua es uno de los factores que dan lugar a un tono de color inadecuado de un polvo que contiene la solución acuosa de copolímero soluble en agua. Por tanto, el tono de color de la solución acuosa de copolímero soluble en agua es preferiblemente adecuado. Específicamente, cuando la concentración de la solución acuosa de copolímero soluble en agua se ajusta a 45% el peso, el valor de b es preferiblemente 13 o inferior, más preferiblemente 10 o inferior, y aún más preferiblemente 8 o inferior.

Polvo que contiene solución acuosa de copolímero soluble en agua (composición en polvo)

El polvo (composición en polvo) puede obtenerse secando la solución acuosa de copolímero soluble en agua en la presente memoria. La solución acuosa de copolímero soluble en agua contiene peróxido de hidrógeno, dando lugar a un polvo que posee un excelente tono de color, y que impide su “amarilleamiento”.

El polvo posee un excelente tono de color y capacidad de supresión de deposiciones de calcio, para por tanto ser utilizado preferiblemente como detergente, aditivo, o similares. Cuando se prepara una solución acuosa de 45% en peso disolviendo el polvo en agua destilada, el valor b del mismo es preferiblemente 13 o inferior, más preferiblemente 10 o inferior, y aún más preferiblemente 8 o inferior. Cuanto menos coloreado sea el polvo cuando se disuelve en agua destilada, menos color presenta el polvo seco. Si el valor b es superior a 13 cuando se prepara la solución acuosa de 45% en peso, el producto final, como un detergente, está en gran medida coloreado, donde la cantidad de mezcla del polvo debe ser igual a, o inferior a, una cantidad necesaria.

La solución acuosa de copolímero soluble en agua de la presente invención generalmente se seca en condiciones de calentamiento. Cuando la solución acuosa se seca a presión normal, el secado se lleva a cabo preferiblemente a entre 80 y 200 °C teniendo en cuenta la eficacia del secado. Además, el secado se lleva a cabo preferiblemente a temperatura normal o a presión reducida, y puede llevarse a cabo en una atmósfera de gas inerte como el nitrógeno. Pueden aplicarse al secado medios generales de secado tales como secado en tambor o secado por pulverización.

El polvo de la presente invención incluye, además de copolímero soluble en agua, el residuo de materia prima para el copolímero, como el monómero residual, un subproducto generado durante la polimerización, y un subproducto en el que el subproducto es modificado en el proceso de secado.

Además, cuando es difícil obtener un producto similar al polvo secando la solución acuosa de copolímero soluble en agua solo, debido a las características del copolímero soluble en agua contenido en la solución acuosa de copolímero soluble en agua, por ejemplo, características del monómero(d), la solución acuosa de copolímero soluble en agua puede secarse junto con una sustancia auxiliar en polvo adecuada. Ejemplos de la sustancia auxiliar en polvo adecuada incluyen compuestos inorgánicos y polímeros con una elevada temperatura de transición vítrea.

Además, el polvo que contiene el copolímero soluble en agua de la presente invención puede producirse secando la solución acuosa de copolímero soluble en agua de la presente invención junto con otro componente requerido en la aplicación en la cual se utiliza el polvo.

Es decir, el polvo de la presente invención puede incluir además una sustancia auxiliar en polvo u otro componente requerido en la aplicación en la que se utiliza el polvo.

Ejemplos de composiciones para lavavajillas con fines ilustrativos

Métodos de ensayo

Peso molecular promedio

El peso molecular promedio (Pm) hace referencia al valor medido por medio de una GPC (cromatografía de filtración en gel).

Dispositivo de medición: “Shodex SYSTEM-2” fabricado por Showa Denko K.K.

Columna: Se prepara conectando en serie “Asahipak GF-710 HQ” y “Ashipak GF-310 HQ” fabricados por Showa Denko K.K.

Líquido eluyente: acetato sódico/acetonitrilo 0,1 N = 7/3 (relación por volumen)

Caudal: 0,5 ml/min

Temperatura: 40 °C

Línea de calibración: Se prepara utilizando una muestra patrón de poli(ácido acrílico) (producto de Sowa Kagaku K.K.)

Detector: RI

Método de medición de contenido sólido

El contenido sólido del líquido de reacción que contiene copolímero tras la polimerización se calcula considerando el contenido no volátil que permanece tras un tratamiento de 1 h del líquido de reacción mediante un secador de aire caliente a 170 °C como el contenido sólido.

Ejemplo 1 – Polvo para LV

	A	B	C	D	E	F	G
Tripolifosfato de sodio	0	6	10	0-20	0	0	0
Silicato sólido	0-6	0-6	0-6	6-10	0-2,5	2,5-6	2,5-6
Carbonato	35	40	40	25-40		25-40	25-40
Bicarbonato sódico					5-15		
Goma xantano					0,5-1,0		
MGDA					4,0-7,5	4-7	2-4
GLDA	0-10	0-10			0-10		
HEDP						0,05-0,3	0,05-0,3
Tensioactivo no iónico ¹	0	0	0	0,5-5	0,5-5	0,5-1,0	0,5-1,0
Polímero dispersante ²	0,5	5	6	5		0,1-2,0	0,1-2,0
Polímero dispersante ³					0,5-3,0		
Copolímero	0,05-10	1	2,5	5	6-8	4-6	2-3
Enzimas	0,3-0,8	0,3-0,8	0,3-0,8	0,3-0,8	0,1-1,0	0,25-0,6	0,25-0,6

Blanqueador y activadores del blanqueador ⁵	4	4	4	4	0	1,0-5,0	2,0-4,0
Citrato disódico dihidrato	0	0	0	0,5-30	0	0	0
Sulfato de sodio	30-50	30-50	30-50	30-50	0	30-50	30-50
Perfume	0,01-0,1	0,01-0,1	0,01-0,1	0,01-0,1	0,01-0,1	0,01-0,1	0,01-0,1
Agua, tinte y otros adyuvantes	Resto hasta 100%						

¹ Como SLF-18 POLY TERGENT de BASF Corporation.

² Copolímero de acrílico/maleico/HAPS, Pm 8300 o Pm 13.000.

³ ALCO 245, comercializado por Alco.

⁵ Cobalt SALEN, comercializado por Aldrich.

5

Ejemplo 2 - Productos de dosis unitaria para LV

Ejemplo	A
Composición en forma de partículas	
STPP	0
Silicato	2-8
Carbonato	25-50
MGDA	10-25
Copolímero	5-10
Polímero dispersante ²	1-5
Tensioactivo no iónico ³	1-5
Enzima	1-6
Blanqueador y activadores del blanqueador ⁴	2,5-10
Perfume	0,05-1
Sulfato de sodio	0-10
Composición líquida	
Di-propilenglicol	40-50
Tensioactivo no iónico ³	40-50
Neodol C11E9	0-5,0
Glicerina	0-5,0
Tinte	0,1-1,0

² copolímero de acrílico/maleico/HAPS, Pm 8300 o Pm 13.000,.

³ Como SLF-18 POLY TERGENT de BASF Corporation.

10

⁴ Cobalt SALEN, comercializado por Aldrich.

Todos los porcentajes y relaciones se calculan en peso salvo que se indique lo contrario. En el caso de las composiciones de dosis unitaria para LV, todos los porcentajes y relaciones se basan en la cantidad total de composición sólida o líquida respectivamente, y no incluyen el peso del envasado y/o película que pueda encapsular la(s) composición(es). Todos los porcentajes y relaciones se calculan basados en la composición total salvo que se indique lo contrario.

15

Aplicabilidad industrial

La composición para LV de la presente invención puede utilizarse adecuadamente en una composición detergente.

20

REIVINDICACIONES

- 5
1. Un proceso para elaborar una composición para lavavajillas (LV) que comprende un aditivo reforzante de la detergencia y un copolímero soluble en agua que comprende:
- (a) de 30% a 60% en moles del copolímero con un monómero de ácido dicarboxílico insaturado monoetilénico (o dicarboxilato) que tiene de 4 a 6 átomos de carbono o su anhídrido;
- 10 (b) de 30% a 60% en moles del copolímero con un monómero de ácido monocarboxílico insaturado monoetilénico (o monocarboxilato) que tiene de 3 a 8 átomos de carbono; y
- (c) de 5% a 15% en moles del copolímero con un monómero insaturado monoetilénico que tiene un grupo sulfónico (o sulfonato); en el que el copolímero soluble en agua tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 a 50.000 y en el que dicho polímero soluble en agua se polimeriza con peróxido de hidrógeno;
- 15 comprendiendo el proceso la etapa de fabricar un polvo que contiene el copolímero soluble en agua secando una solución acuosa de copolímero soluble en agua en la que la solución contiene de 100 ppm a 5000 ppm de peróxido de hidrógeno con respecto al contenido sólido de la solución acuosa de copolímero soluble en agua.
- 20 2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que dicho copolímero soluble en agua es polimerizado por dicho peróxido de hidrógeno y un iniciador de polimerización de radicales adicional.
3. Un proceso según la reivindicación 1, en el que dicho aditivo reforzante de la detergencia se selecciona del grupo que consiste en citrato, ácido diacético de metilglicina y/o sales del mismo (MGDA), ácido diacético glutámico y/o sales del mismo (GLDA), y mezclas de los mismos.
- 25 4. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el copolímero comprende ácido acrílico, ácido maleico, y ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico.
- 30 5. Un proceso según la reivindicación 1, comprendiendo además la composición aditivos de limpieza adyuvantes seleccionados del grupo que consiste en enzimas, aditivos reforzantes de la detergencia alcalinos, aditivos reforzantes de la detergencia quelantes, blanqueadores, agentes auxiliares de blanqueado, perfumes, agentes desespumantes, bactericidas, inhibidores de la corrosión, perfumes, tintes y mezclas de los mismos.
- 35 6. Un proceso según la reivindicación 1, comprendiendo además la composición un tensioactivo no iónico.
7. Un proceso según la reivindicación 3, en el que dicho copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de 6000 a 15.000.
- 40 8. Un proceso según la reivindicación 3, en el que dicho copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 13.000.
9. Un proceso según la reivindicación 3, en el que dicho copolímero tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 8300.
- 45 10. Un proceso según la reivindicación 1, en el que dicha composición está en una forma seleccionada a partir de un gel, dosis unitaria, comprimido, y polvo.