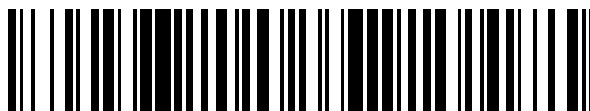


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 408**

51 Int. Cl.:

**C08F 216/14** (2006.01)

**C08F 220/04** (2006.01)

**C08F 228/02** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2011 E 11784708 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2643368**

54 Título: **Copolímeros que contienen grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico y grupos de poli(óxido de alquileo) como aditivo inhibidor de la incrustación en detergentes**

30 Prioridad:

**23.11.2010 EP 10192171**

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

**15.01.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**DETERING, JÜRGEN;  
URTEL, BOLETTE;  
WEBER, HEIKE;  
ETTL, ROLAND;  
GÄDT, TORBEN;  
HEINTZ, EWALD;  
BASTIGKEIT, THORSTEN;  
EITING, THOMAS y  
SENDOR-MÜLLER, DOROTA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 556 408 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Copolímeros que contienen grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico y grupos de poli(óxido de alquileno) como aditivo inhibidor de la incrustación en detergentes

5 La invención se refiere a copolímeros que contienen grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico y grupos de poli(óxido de alquileno), así como a su uso como aditivo inhibidor de la incrustación para detergentes, particularmente para formulaciones de detergente que contienen fosfatos y exentas de fosfatos para el lavado de vajillas a máquina.

10 En el lavado de vajilla a máquina debe obtenerse el producto de lavado en un estado limpio exento de residuos con una superficie brillante sin defectos, para lo que debe usarse habitualmente un detergente, un abrillantador y sal regeneradora para descalcificar el agua. Los detergentes lavavajillas "3 en 1" introducidos desde el año 2001 en el mercado reúnen la función de detergente, abrillantador y sal regeneradora en un producto. Además de componentes limpiadores para eliminar la suciedad del producto que se va a lavar, contienen tensioactivos abrillantadores integrados, que durante el proceso de abrillantado y secado proporcionan una descarga de agua laminar sobre el producto que se va a lavar y, de este modo, evitan manchas de cal y de agua. Adicionalmente presentan  
15 componentes que se unen a los iones calcio y magnesio promotores de la dureza. Con ello, se suprime, para el usuario, una carga posterior de abrillantador y de sal en el aparato lavavajillas. La integración de otras funciones (protección contra la corrosión del vidrio y protección contra el deslustre de la plata) condujo a desarrollar productos x en 1 (con, por ejemplo, x = 6 o 9) o "todo en uno".

20 Los copolímeros de monómeros que contienen grupos carboxilo y que contienen grupos de ácido sulfónico son desde hace algunos años un componente importante de detergentes lavavajillas para máquina que contienen fosfatos y exentos de fosfato. Su contribución en el rendimiento de limpieza y de abrillantado y, sobre todo, su contribución para impedir incrustaciones en el producto que se va a lavar necesitan, no obstante, una mejora.

El documento EP-A 0 778 340 describe el uso de copolímeros de etoxilatos de alilalcohol y ácido acrílico en composiciones de detergente lavavajillas exentas de fosfatos.

25 El documento WO 02/08527 divulga copolímeros que contienen grupos de ácido sulfónico, la preparación de copolímeros y su uso como aditivo para detergentes y abrillantadores. Los copolímeros contienen (a) del 70 al 100 % en moles de al menos dos monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturados distintos y (b) del 0 al 30 % en moles de uno o varios monómeros no iónicos. La introducción de los grupos de ácido sulfónico se realiza mediante amidación con un ácido amino-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alcanosulfónico. ,

30 El documento WO 2005/042684 describe el uso de copolímeros especiales de ácido acrílico, ácido metacrílico y alcoxilatos de ácido acrílico como aditivos inhibidores de la incrustación en el lavado de vajillas a máquina.

35 El documento DE 102 25 794 describe el uso de copolímeros que contienen grupos de ácido sulfónico constituidos por del 30 al 95 % en moles de un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, del 3 al 35 % en moles de al menos un monómero que contiene grupos de ácido sulfónico y del 2 al 35 % en moles de un alcoxilato de ácido (met)acrílico como aditivos inhibidores de la incrustación para detergentes. En los ejemplos se usan copolímeros de ácido (met)acrílico, metacrilato de metoxipolietilenglicol y sal de sodio de ácido sulfoetilmetacrílico. En otro ejemplo se usa un copolímero binario de ácido acrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

40 El documento WO2008/132131 describe el uso de copolímeros que contienen grupos de ácido sulfónico constituidos por del 30 al 95 % en moles de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, del 3 al 35 % en moles de un monómero que contiene grupos de ácido sulfónico y del 2 al 35 % en moles de un monómero no iónico de la fórmula



como aditivo inhibidor de la incrustación para detergentes lavavajillas para máquina para impedir la formación de incrustaciones de fosfato de calcio.

45 El documento WO 2010/024468 describe el uso de copolímeros constituidos por un monómero que contiene grupos carboxilato, un polímero que contiene grupos sulfonato y un aliléter o etoxilato de alilalcohol con de 1 a 5 grupos de óxido de etileno como aditivo para detergentes. El monómero que contiene grupos sulfonato preferente es ácido 2-hidroxi-3-aliloxipropanosulfónico.

50 El objeto de la invención es proporcionar copolímeros que se caractericen por propiedades de uso ventajosas, particularmente por su acción inhibidora de la incrustación y su amplia aplicabilidad en el sector del lavado de vajillas a máquina en detergentes lavavajillas que contienen fosfatos y exentos de fosfatos.

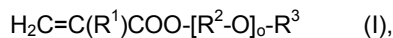
El objetivo de la invención es, además, proporcionar formulaciones de detergente que contienen fosfatos y exentas de fosfatos para el lavado de vajillas a máquina, que proporcionen resultados de lavado mejorados. Un objeto de la invención es, particularmente, proporcionar formulaciones de este tipo que proporcionan, sin usar abrillantadores adicionales, una vajilla sin rayas, sin incrustaciones y sin gotas.

55 El objetivo se logra con copolímeros que contienen de forma polimerizada

a1) del 30 al 90 % en peso de al menos un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturado, un anhídrido o una sal del mismo,

a2) del 3 al 60 % en peso de al menos un monómero que contiene grupos de ácido sulfónico seleccionado de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido alilsulfónico y sus sales hidrosolubles,

a3) del 3 al 60 % en peso de al menos un monómero no iónico de la fórmula (I)



5 en la que  $\text{R}^1$  representa hidrógeno o metilo,  $\text{R}^2$  representa restos alquilo iguales o diferentes que pueden estar dispuestos en bloques o estadísticamente, seleccionados de etileno y 1,2-propileno, y  $\text{R}^3$  representa un resto alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$  de cadena lineal o ramificado y  $n$  representa un número natural de 3 a 50,

a4) del 0 al 30 % en peso de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados adicionales que pueden polimerizarse con a1), a2) y a3),

10 siendo la suma de a1), a2), a3) y a4) el 100 % en peso.

El objetivo se logra además usando los copolímeros como aditivo inhibidor de la incrustación para detergentes, particularmente para formulaciones de detergente para el lavado de vajillas a máquina exentas de fosfatos o que contienen fosfatos.

15 Se ha hallado que mediante la adición de los copolímeros según la invención, que contienen grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico y grupos de poli(óxido de alquileo) a detergentes lavavajillas para máquina que contienen fosfatos y exentos de fosfatos puede lograrse un rendimiento de la limpieza y del abrillantado sobresaliente, así como una inhibición de la incrustación significativa tanto frente a incrustaciones orgánicas como inorgánicas.

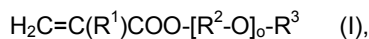
20 El objetivo se logra además mediante una formulación de detergente para el lavado de vajillas a máquina que contiene como componentes:

a) del 1 al 20 % en peso de al menos un copolímero que contiene de forma polimerizada

a1) del 30 al 90 % en peso de al menos un ácido carboxílico  $\text{C}_3-\text{C}_8$  monoetilénicamente insaturado, un anhídrido o una sal del mismo,

25 a2) del 3 al 60 % en peso de al menos un monómero que contiene grupos de ácido sulfónico seleccionado de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido alilsulfónico y sus sales hidrosolubles,

a3) del 3 al 60 % en peso de al menos un monómero no iónico de la fórmula (I)



30 en la que  $\text{R}^1$  representa hidrógeno o metilo,  $\text{R}^2$  representa restos alquilo iguales o diferentes que pueden estar dispuestos en bloques o estadísticamente, seleccionados de etileno y 1,2-propileno, y  $\text{R}^3$  representa un resto alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_4$  de cadena lineal o ramificado y  $n$  representa un número natural de 3 a 50,

a4) del 0 al 30 % en peso de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados adicionales que pueden polimerizarse con a1), a2) y a3),

siendo la suma de a1), a2), a3) y a4) el 100 % en peso,

b) del 0 al 20 % en peso de policarboxilatos distintos al componente a),

35 c) del 0 al 50 % en peso de agentes formadores de complejos

d) del 0 al 70 % en peso de fosfatos,

e) del 0 al 60 % en peso de otros adyuvantes y coadyuvantes

f) del 0,1 al 20 % en peso de tensioactivos no iónicos,

g) del 0 al 30 % de blanqueante y dado el caso activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo,

40 h) del 0 al 8 % de enzimas,

i) del 0 al 50 % de uno o varios de otros aditivos tales como tensioactivos aniónicos o iónicos bipolares, compuestos alcalinos, inhibidores de la corrosión, desespumantes, colorantes, perfumes, cargas, disolventes orgánicos y agua,

siendo la suma de los componentes a) a i) el 100 % en peso.

45 Como componente a1) el copolímero contiene del 30 al 90 % en peso de al menos un ácido carboxílico  $\text{C}_3-\text{C}_8$  monoetilénicamente insaturado, un anhídrido o una sal hidrosoluble del mismo. Son sales hidrosolubles adecuadas, por ejemplo, la sal de sodio y la sal de potasio de los ácidos carboxílicos.

50 Son ácidos carboxílicos  $\text{C}_3-\text{C}_8$  insaturados adecuados, particularmente, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacónico y ácido itacónico, así como sus sales hidrosolubles. Siempre que los ácidos carboxílicos  $\text{C}_3-\text{C}_8$  insaturados

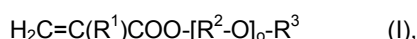
mencionados puedan formar anhídridos, estos también son adecuados como monómeros a1), por ejemplo anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido itacónico y anhídrido del ácido metacrílico.

Preferentemente, el copolímero contiene como componente a1) ácido acrílico, ácido metacrílico o sus sales hidrosolubles. Son sales hidrosolubles, por ejemplo, las sales de sodio y las sales de potasio.

- 5 Como componente a2) el copolímero contiene del 3 al 60 % en peso de un monómero que contiene grupos de ácido sulfónico seleccionado de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido aliilsulfónico y sus sales.

Son sales adecuadas, en general, sales hidrosolubles, preferentemente las sales de sodio, potasio y amonio de los ácidos mencionados.

- 10 Como componente a3) el copolímero contiene del 3 al 60 % en peso de al menos un monómero no iónico de la fórmula (I)



en la que R<sup>1</sup> representa hidrógeno o metilo, R<sup>2</sup> representa restos alquilo iguales o diferentes que pueden estar dispuestos en bloques o estadísticamente, seleccionados de etileno y 1,2-propileno, y R<sup>3</sup> representa un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadena lineal o ramificado y o representa un número natural de 3 a 50.

- 15 Los restos alquilo también pueden estar dispuestos en bloques y estadísticamente, es decir, están dispuesto en uno o varios bloques de restos alquilenoxi iguales en forma de bloques y además en uno o varios bloques de dos o más restos de alquilenoxi distintos estadísticamente. Esto está comprendido por la formulación "dispuestos en bloques o estadísticamente".

- 20 El monómero no iónico a3) contiene en promedio de 3 a 50, preferentemente de 8 a 45, de modo particularmente preferente de 10 a 45, especialmente de 20 a 45 unidades de óxido de alquileno. Por ejemplo, puede contener en promedio 22 o 44 unidades de óxido de alquileno. El índice o se refiere al número promedio de unidades de óxido de alquileno.

En una forma de realización especial los monómeros no iónicos a3) contiene solo unidades de óxido de etileno.

Preferentemente, R<sup>3</sup> es metilo.

- 25 Como componente a4) el copolímero puede contener del 0 al 30 % en peso de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados adicionales que pueden polimerizarse con a1), a2) y a3).

Como monómeros etilénicamente insaturados adicionales a4) se consideran acrilamida, t-butilacrilamida, acetato de vinilo, vinilmetiléter, hidroxibutiviniléter, 1-vinilpirrolidona, 1-vinilcaprolactama, 1-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, isobuteno, diisobuteno, isoprenol, 1-alqueno tal como 1-octeno, n,n-dimetilacrilamida y estireno.

- 30 Preferentemente la proporción de monómeros a1) incorporados por polimerización, particularmente de ácido acrílico, ácido metacrílico o una sal soluble de estos ácidos incorporados por polimerización, es del 40 al 85 % en peso y de modo particularmente preferente del 47 al 83 % en peso. La proporción de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico a2) en forma polimerizada se encuentra preferentemente en del 4 al 40 % en peso, preferentemente en del 6 al 35 % en peso y de modo particularmente preferente en del 8 al 32 % en peso. La proporción de unidades monoméricas a3) de la fórmula (I) se encuentra preferentemente en del 4 al 35 % en peso, de modo particularmente preferente en del 6 al 30 % en peso.

- 40 En el caso de que los monómeros a4) estén presentes en los copolímeros según la invención, su proporción es preferentemente de hasta el 20 % en peso, de modo particularmente preferente de hasta el 15 % en peso y especialmente de hasta el 10 % en peso.

Los copolímeros a) según la invención presentan en general un peso molecular promedio M<sub>w</sub> de 2000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 3000 a 100.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 10.000 a 50.000 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel a temperatura ambiente con agua como agente de elución frente al patrón poliácrlato.

- 45 Sus valores de K se encuentran en 15 a 100, preferentemente en 20 a 80, de modo particularmente preferente en 30 a 50, medidos a pH de 7,0 en solución acuosa al 1 % en peso a 25 °C según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, volumen 13, páginas 58 a 64 y 71 a 74 (1932).

- 50 Los copolímeros según la invención pueden producirse mediante polimerización radicalaria de los monómeros. A este respecto, puede operarse según todos los procedimientos de polimerización radicalaria conocidos. Además de la polimerización sin disolvente, se pueden mencionar particularmente los procedimientos de polimerización en solución y de polimerización en emulsión, siendo preferente la polimerización en solución.

La polimerización se lleva a cabo preferentemente en agua como disolvente. No obstante, también puede realizarse en disolventes orgánicos, particularmente alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como metanol, etanol e isopropanol, o mezclas de estos disolventes con agua.

Como iniciadores de la polimerización son adecuados compuestos que se descomponen tanto térmica como fotoquímicamente (fotoiniciadores) y, a este respecto, formadores de radicales.

A menudo se usan también sistemas iniciadores rédox que están constituidos por un compuesto peroxo, una sal metálica y un reductor. Ejemplos de compuestos peroxo adecuados son peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato (como sal de amonio, sodio o potasio), peroxosulfatos, así como compuestos peroxo orgánicos tales como hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumol o peróxido de dibenzoilo. Son sales metálicas adecuadas, sobre todo, sales de hierro(II) tales como heptahidrato de sulfato de hierro (II). Como reductores son adecuados sulfito de sodio, la sal de disodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético, la sal de disodio del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, hidroximetanosulfonato de sodio, ácido ascórbico, ácido iso-ascórbico o mezclas de los mismos.

Entre los iniciadores de la polimerización activables térmicamente son preferentes iniciadores con una temperatura de descomposición en el intervalo de 20 a 180 °C, particularmente de 50 a 90 °C. Ejemplos de iniciadores térmicos adecuados son compuestos peroxo inorgánicos, tales como peroxodisulfatos (peroxodisulfato de amonio y preferentemente de sodio), peroxosulfatos, percarbonatos y peróxido de hidrógeno; compuestos peroxo orgánicos, tales como peróxido de diacetilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(o-toloilo), peróxido de succinilo, perneodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, perneodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butílico, hidroperóxido de cumol, hexanoato de terc-butilperoxi-2-etilo y peroxidicarbamato de diisopropilo; compuestos azoicos, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y diclorhidrato de azobis(2-amidopropano).

Estos iniciadores pueden usarse en combinación con compuestos reductores tales como sistemas iniciadores/reguladores. Como ejemplos de compuestos reductores de este tipo se pueden mencionar compuestos que contiene fósforo, tales como ácido fosforoso, hipofosfitos y fosfinatos, compuestos que contienen azufre, tales como hidrogenosulfito de sodio, sulfito de sodio y sulfoxilato de sodio-formaldehído, así como hidrazina.

Ejemplos de fotoiniciadores adecuados son benzofenona, acetofenona, bencildialquilcetona y sus derivados.

Preferentemente se usan iniciadores térmicos, siendo preferentes compuestos peroxo inorgánicos, particularmente peroxodisulfato de sodio. De modo particularmente ventajoso se usan los compuestos peroxo en combinación con reductores que contienen azufre, particularmente hidrogenosulfito de sodio, como sistema iniciador rédox. Usando estos sistemas iniciadores/reguladores se obtienen copolímeros que contienen como grupos terminales  $-\text{SO}_3-\text{Na}^+$  y/o  $-\text{SO}_4-\text{Na}^+$  y se caracterizan por una fuerza de limpieza y una acción inhibidora de la corrosión particulares.

Alternativamente también pueden usarse sistemas iniciadores/reguladores que contiene fósforo, por ejemplo hipofosfitos/fosfinatos.

Las cantidades de fotoiniciador o sistema iniciador/regulador deben coordinarse como las sustancias usadas en cada caso. Si se usa, por ejemplo, el sistema preferente peroxodisulfato/hidrogenosulfito, se usa habitualmente del 2 al 6 % en peso, preferentemente del 3 al 5 % en peso, de peroxodisulfato y generalmente del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 10 % en peso, de hidrogenosulfito, en cada caso respecto a los monómeros a1), a2) a3) y dado el caso a4).

Si se desea pueden usarse también reguladores de la polimerización. Son adecuados, por ejemplo, compuestos de azufre tales como mercaptoetanol, tioglicolato de 2-etilhexilo, ácido tioglicólico y dodecilmercaptano. Cuando se usan reguladores de la polimerización, su cantidad de uso es, generalmente, del 0,1 al 15 % en peso, preferentemente del 0,1 al 5 % en peso y de modo particularmente preferente del 0,1 al 2,5 % en peso, con respecto a los monómeros a1), a2), a3) y dado el caso a4).

La temperatura de polimerización se encuentra, generalmente, en 20 a 200 °C, preferentemente en 20 a 150 °C y de modo particularmente preferente en 20 a 120 °C.

La polimerización puede llevarse a cabo a presión atmosférica, preferente se realiza, no obstante, en sistema cerrado bajo la presión propia desarrollada.

Los copolímeros pueden producirse en estado ácido, pero también pueden, en caso de que se desee para la aplicación, mediante la adición de bases, particularmente de lejía de sodio, ya durante la polimerización o después de finalizar la polimerización, neutralizarse o neutralizarse parcialmente. El valor del pH preferente de las soluciones de copolímeros acuosas se encuentra en el intervalo de 3 a 8,5.

Los copolímeros usados según la invención pueden usarse directamente en forma de soluciones acuosas producidas en agua en la preparación por medio de polimerización en disolvente o en forma seca (obtenida, por ejemplo, mediante secado por pulverización, granulación por pulverización, secado con pulverización fluidizada, secado por rodillos o liofilización).

Además del componente a), las formulaciones de detergente según la invención pueden contener como componente b) del 0 al 20 % de policarboxilatos distintos del componente a). Estos pueden modificarse hidrofílicamente o hidrofóbicamente. En caso de que estén presentes policarboxilatos distintos del componente a), estos están generalmente en cantidades del 0,1 al 20 % en peso.

- Son adecuadas sales de metales alcalinos de homopolímero y copolímeros del ácido acrílico o del ácido metacrílico. Para la copolimerización son adecuados ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido de ácido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un polímero adecuado es particularmente poli(ácido acrílico), que presenta, por ejemplo, una masa molecular de 2000 a 40.000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, puede ser preferente en este grupo el poli(ácido acrílico) que presenta masas moleculares de 2000 a 10.000 g/mol, particularmente de 3000 a 8000 g/mol. Además son adecuados policarboxilatos copoliméricos, particularmente los del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico, y/o ácido fumárico.
- También pueden usarse copolímeros constituidos por al menos un monómero del grupo constituido por ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> monoetilénicamente insaturados o sus anhídridos, tales como ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico con al menos un monómero modificado hidrófilamente o hidrófobamente tal como se enumeran a continuación.
- Monómeros hidrófobos adecuados son, por ejemplo, isobuteno, diisobuteno, butano, centeno, hexeno y estireno, olefinas con 10 o más átomos de carbono o sus mezclas tales como, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, 1-docoseno, 1-tetracoseno y 1-hexacoseno, alfa-olefina C<sub>22</sub>, una mezcla de alfa-olefinas C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub> con poliisobuteno con, en promedio, 12 a 100 átomos de C.
- Monómeros hidrófilos adecuados son monómeros con grupos sulfonato o fosfonato, así como monómeros no iónicos con función hidroxilo o grupos de óxido de alquileo. Se pueden mencionar, por ejemplo: alcohol alílico, isoprenol, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de metoxipolipropilenglicol, (met)acrilato de metoxipolibutilenglicol, (met)acrilato de metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), (met)acrilato de etoxipolietilenglicol, (met)acrilato de etoxipolipropilenglicol, (met)acrilato de etoxipolibutilenglicol y (met)acrilato de etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno). Los polialquilenglicoles contienen, a este respecto, de 3 a 50, particularmente de 5 a 40 y, sobre todo, de 10 a 40 unidades de óxido de alquileo.
- Monómeros que contienen grupos de ácido sulfónico particularmente preferentes son, a este respecto, ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 2-sulfoetilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometacrilamida, sulfometilmetacrilamida así como sales de los ácidos mencionados, como sus sales de sodio, potasio o amonio.
- Monómeros que contienen grupos fosfonato particularmente preferentes son el ácido vinilfosfónico y sus sales. Además, también pueden usarse adicionalmente polímeros anfóteros y catiónicos.
- Como componente c) las formulaciones según la invención pueden contener del 0 al 50 % en peso de uno o varios agentes formadores de complejos. En caso de estar presentes agentes formadores de complejos, estos están presentes en cantidades del 0,1 al 50 % en peso, preferentemente del 1 al 45 % en peso y de modo particularmente preferente del 1 al 40 % en peso. Agentes formadores de complejos preferentes se seleccionan del grupo constituido por ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético y ácido metilglicindiácético, ácido glutámico-ácido diacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiaminodisuccínico, ácido aspártico-ácido diacético, así como sus sales. Agentes formadores de complejos c) particularmente preferentes son ácido metilglicindiácético y sus sales.
- Como componente d) el detergente según la invención puede contener del 0 al 70 % en peso de fosfatos. Si el detergente contiene fosfatos, los contiene, en general, en cantidades del 1 al 70 % en peso, preferentemente del 5 al 60 % en peso, de modo particularmente preferente del 20 al 55 % en peso.
- Entre la pluralidad de fosfatos disponibles comercialmente los fosfatos de metales alcalinos, con preferencia particular fosfato de pentasodio o fosfato de pentapotasio (tripolifosfato de sodio o de potasio), tienen una gran importancia en la industria de detergentes.
- Como fosfatos para el detergente lavavajillas son adecuados particularmente fosfatos de metales alcalinos y fosfatos de metales alcalinos poliméricos, que pueden añadirse en forma de sus sales de sodio o de potasio alcalinas, neutras o ácidas. Ejemplos de fosfatos de este tipo son fosfato de trisodio, fosfato de tetrasodio, dihidrogenodifosfato de disodio, tripolifosfato de pentasodio, el denominado hexametáfosfato de sodio, fosfato de trisodio oligomérico con un grado de oligomerización de 5 a 1000, preferentemente de 5 a 50, y las sales de potasio correspondientes, o mezclas de hexametáfosfato de sodio y las sales de potasio correspondientes, o mezclas de sales de sodio y de potasio. Son particularmente preferentes las sales de tripolifosfato.
- Como componente e) el detergente según la invención puede contener del 0 al 60 % en peso de adyuvantes y coadyuvantes. Si el detergente contiene adyuvantes y coadyuvantes, contiene estos, en general, en cantidades del 0,1 al 60 % en peso. Los adyuvantes y coadyuvantes son sustancias hidrosolubles o no hidrosolubles cuya actividad principal consiste en atrapar iones calcio y iones magnesio.

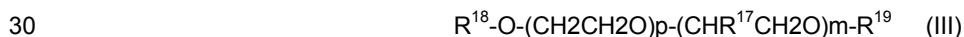
Pueden ser ácidos carboxílicos, así como sus sales, tales como citratos alcalinos, particularmente citrato de trisodio exento de agua o el dihidrato del citrato de trisodio, succinatos alcalinos, malonatos alcalinos, sulfonatos de ácidos grasos, oxidisuccinato, disuccinatos de alquilo o de alqueno, ácidos glicónicos, oxadiacetatos, oxisuccinatos de carboximetilo, monosuccinato de tartrato, disuccinato de tartrato, monoacetato de tartrato, diacetato de tartrato y ácido  $\alpha$ -hidroxipropiónico. Otra clase de sustancias con propiedades coadyuvantes que pueden estar presentes en el detergente según la invención, la representan los fosfonatos. A este respecto se trata particularmente de fosfonatos de hidroxialcano o de aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano es de particularmente importancia como coadyuvante el 1,1-difosfonato de 1-hidroxietano (HEDP). Se usa preferentemente como sal de sodio, reaccionando la sal de disodio de forma neutra y la sal de tetrasodio de forma alcalina (pH 9). Como fosfonatos de aminoalcano se consideran preferentemente fosfonato de etilendiaminotetrametileno (EDTMP), fosfonato de dietilentriaminopentametileno (DTPMP), así como sus homólogos superiores. Se usan preferentemente en forma de las sales de sodio que reaccionan de forma neutra, por ejemplo como sal de hexasodio del EDTMP o como sal de hepta- y octa-sodio del DTPMP. Como adyuvante, a este respecto, de la clase de los fosfonatos, se usa preferente el HEDP. Los fosfonatos de aminoalcano poseen además una capacidad de captación de metales pesados destacada. De forma correspondiente puede ser preferente, particularmente cuando el agente también contiene blanqueantes, usar fosfonatos de aminoalcano, particularmente DTPMP, o usar mezclas de los fosfonatos mencionados.

Otra clase de sustancias en el sistema adyuvante son los silicatos. Pueden estar contenidos silicatos en capas cristalinos con la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , en la que M significa sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, siendo particularmente preferentes valores para x de 2, 3 o 4 e y es un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Además pueden usarse silicatos de sodio amorfos con una relación  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  de 1 a 3,5, preferentemente de 1,6 a 3 y particularmente de 2 a 2,8.

Además se usan carbonatos e hidrogenocarbonatos, de los que son preferentes las sales de metales alcalinos, particularmente las sales de sodio.

Como componente f) las formulaciones de detergente según la invención contienen del 0,1 al 20 % en peso de tensioactivos no iónicos, tensioactivos no iónicos del modo habitual débilmente o poco formadores de espuma. Estos están presentes preferentemente en proporciones del 0,1 al 15 % en peso, de modo particularmente preferente del 0,25 al 10 % en peso.

Los tensioactivos no iónicos adecuados comprenden los tensioactivos de la fórmula general (III)



en la que  $\text{R}^{18}$  es un resto alquilo lineal o ramificado con 8 a 22 átomos de C,  $\text{R}^{17}$  y  $\text{R}^{19}$ , independientemente uno de otro son hidrógeno o un resto alquilo lineal o ramificado con 1-10 átomos de C o H, siendo preferentemente  $\text{R}^{17}$  metilo, y p y m, independientemente uno de otro, son 0 a 300. Preferentemente es  $p = 1 - 100$  y  $m = 0 - 30$ .

Los tensioactivos de la fórmula (II) pueden ser tanto copolímeros estadísticos como también copolímeros de bloques, siendo preferentes los copolímeros de bloques.

Además, pueden usarse copolímeros de dos o de varios bloques, construidos a partir de óxido de etileno y óxido de propileno, que están disponibles comercialmente con la denominación Pluronic® (BASF SE) o Tetronic® (BASF Corporation). Además, pueden usarse productos de reacción de ésteres de sorbitán con óxido de etileno y/u óxido de propileno. También son adecuados óxidos de amina o glicósidos de alquilo. El documento EP-A 851 023 y el documento DE-A 198 19 187 proporcionan una visión general sobre tensioactivos no iónicos adecuados.

También pueden estar presentes mezclas de varios tensioactivos no iónicos diferentes.

Como componente g) las formulaciones de detergente según la invención pueden contener del 0 al 30 % en peso de blanqueantes, dado el caso activadores de blanqueo y dado el caso catalizadores de blanqueo. En caso de que las formulaciones de detergente contengan blanqueadores, activadores de blanqueo o de catalizadores de blanqueo, estos están presentes en cantidades, en total, del 0,1 al 30 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso y de modo particularmente preferente del 5 al 30 % en peso.

Los blanqueantes se subdividen en blanqueantes de oxígeno y blanqueantes de contienen cloro. Se usan como blanqueantes de oxígeno perboratos de metales alcalinos y sus hidratos, así como percarbonatos de metales alcalinos. A este respecto, los blanqueantes preferentes son perborato de sodio en forma de su mono- o el tetrahidrato, percarbonato de sodio o los hidratos de percarbonato de sodio.

También se pueden usar como blanqueantes de oxígeno son persulfatos y peróxido de hidrógeno.

Los blanqueantes de oxígeno típicos son también perácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido perbenzoico, ácido peroxialfa-naftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperoxicaiproico, ácido 1,12-diperoxidodecandioico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico o 2-decildiperoxibutan-1,4-dioico.

Además, pueden usarse también blanqueantes de oxígeno en la formulación de detergente:

peroxiácidos catiónicos, que se describen en las solicitudes de patente US 5.422.028, US 5.294.362 y US 5.292.447, y ácidos sulfonilperoxiácidos, que se describen en la solicitud de patente US 5.039.447.

También pueden usarse blanqueantes que contienen cloro, así como combinaciones de blanqueantes que contienen cloro con blanqueantes que contienen peróxido. Blanqueantes que contienen cloro conocidos son, por ejemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, N-clorosulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B, N,N'-diclorobenzoilurea, p-toluenosulfondicloroamida o tricloroetilamina. Blanqueantes que contienen cloro preferentes son hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de potasio, hipoclorito de magnesio, dicloroisocianurato de potasio o dicloroisocianurato de sodio.

Los blanqueantes que contienen cloro se usan en cantidades, en general, del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, de modo particularmente preferente del 0,3 al 8 % en peso, con respecto a la totalidad de la formulación de detergente.

Además, pueden añadirse en cantidades reducidas estabilizantes de blanqueantes tales como, por ejemplo, fosfonatos, boratos, metaboratos, metasilicatos o sales de magnesio.

Los activadores de blanqueo son compuestos que se producen en condiciones de perhidrólisis de ácidos peroxocarboxílicos alifáticos con preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, particularmente 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico. Son adecuados compuestos que contienen uno o varios grupos N u O-acilo y/o grupos benzoílo dado el caso sustituidos, por ejemplo sustancias de la clase de los anhídridos, ésteres, imidas, imidazoles acilados u oximas. Los ejemplos son tetraacetiltilendiamina (TAED), tetraacetilmetilendiamina (TAMD), tetraacetilglicolurilo (TAGU), tetraacetilhexilendiamina (TAHD), N-acilimidias, tales como, por ejemplo, N-nonanoilsuccinimida (NOSI), sulfonatos de fenol acilados, tales como, por ejemplo sulfonato de n-nonanoil- o isononanoiloxibenceno (n- o iso-NOBS), pentaacetilglucosa (PAG), 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT) o anhídrido de ácido isatoico (ISA). También son adecuados como activadores de blanqueo nitrilos (cuat.) tales como, por ejemplo, sales de N-metil-morfolinio-acetonitrilo (sales de MMA) o sales de trimetilamonioacetnitrilo (sales de TMAQ).

Son particularmente adecuados activadores de blanqueo del grupo constituido por alquilendiaminas poliaciladas, de modo particularmente preferente TAED, N-acilimidias, de modo particularmente preferente NOSI, sulfonatos de fenol acilados, de modo particularmente preferente n- o iso-NOBS, MMA y TMAQ.

Los activadores de blanqueo que contienen cloro se usan en cantidades, en general, del 0,1 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 9 % en peso, de modo particularmente preferente del 1,5 al 8 % en peso, con respecto a la totalidad de la formulación de detergente.

Adicionalmente a los activadores convencionales o en lugar de los mismos pueden estar presentes también los denominados catalizadores de blanqueo. Estas sustancias son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que refuerzan el blanqueo tales como, por ejemplo, complejos de sales de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno o complejos de carbonilo. También pueden usarse complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre como ligandos tripode que contienen nitrógeno, así como aminocomplejos de cobalto, hierro, cobre y rutenio como catalizadores de blanqueo.

Como componente h) la formulación de detergente según la invención puede contener del 0 al 8 % en peso de enzimas. En caso de que las formulaciones de detergente contengan enzimas, estas están presentes, en general, en cantidades del 0,1 al 8 % en peso. Al detergente se le pueden añadir enzimas, para aumentar el rendimiento del detergente o garantizar en condiciones suaves un rendimiento del lavado con la misma calidad. A las enzimas más frecuentemente usadas pertenecen lipasas, amilasas, celulasas y proteasas. Además, también pueden usarse, por ejemplo, esterases, pectinasas, lactasas y peroxidases.

Además, los detergentes según la invención pueden contener como componentes i) del 0 al 50 % de uno o varios de otros aditivos tales como tensioactivos aniónicos o iónicos bipolares, compuestos alcalinos, inhibidores de la corrosión, desespumantes, colorantes, perfumes, cargas, disolventes orgánicos, coadyuvantes de formación de comprimidos, disgregantes, espesantes, promotores de la solubilidad y agua. En caso de que la formulación de detergente contenga enzimas, estas están presentes, en general, en cantidades del 0,1 al 50 % en peso.

Las formulaciones pueden contener tensioactivos aniónicos o iónicos bipolares, preferentemente en mezcla con tensioactivos no iónicos. En el documento EP-A 851 023 y el documento DE-A 198 19 187 se mencionan tensioactivos aniónicos y iónicos bipolares.

Como componentes adicionales de la formulación de detergente pueden añadirse compuestos alcalinos. Además de los carbonatos de amonio o de metales alcalinos, hidrogenocarbonatos de amonio o de metales alcalinos y sesquicarbonatos de amonio o de metales alcalinos ya mencionados en las sustancias adyuvantes, pueden usarse como compuestos alcalinos también hidróxidos de amonio y de metales alcalinos, silicatos de amonio y alcalinos y metasilicatos de amonio y alcalinos, así como mezclas de las sustancias mencionadas.

Como inhibidores de la corrosión pueden usarse agentes protectores de plata del grupo de los triazoles, de los benzotriazoles, de los bisbenzotriazoles, de los aminotriazoles, de los alquilaminotriazoles y de las sales o complejos de metales de transición.

Para impedir la corrosión del vidrio, que se refleja mediante turbiedades, iridescencias, estrías y rayas en los vidrios, se usan inhibidores de la corrosión. Los inhibidores de la corrosión del vidrio preferentes son del grupo de las sales y los complejos de magnesio, cinc y bismuto.



Pueden usarse opcionalmente aceites de parafina y aceites de silicona como desespumantes y para la protección de superficies plásticas y metálicas. Los desespumantes se usan, en general, en proporciones del 0,001 % en peso al 5 % en peso. Además, pueden añadirse colorantes tales como, por ejemplo, azul patentado, conservantes tales como, por ejemplo, Kathon CG, perfumes y otras sustancias aromáticas a la formulación de detergente según la invención.

5 Una carga adecuada es, por ejemplo, sulfato de sodio.

Las formulaciones de detergente según la invención pueden proporcionarse en forma líquida o sólida, en una o en varias fases, como comprimidos o en forma de otras unidades de dosificación, envasadas o sin envasar.

La invención se explicará con más detalle mediante los ejemplos siguientes.

### Ejemplos

10 La determinación de los pesos moleculares se realizó en todos los casos por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). A este respecto se operaron 2 columnas (Suprema Linear M) y una columna previa (columna previa Suprema) todas de la marca Suprema-Gel (HEMA) de la empresa Polymer Standard Services (Maguncia, Alemania) a 35 °C con un caudal de 0,8 ml/min. El eluyente fue la solución acuosa tamponada con TRIS a pH 7, a la que se había añadido NaCl 0,15 M y NaN<sub>3</sub> 0,01 M. La calibración se realizó con un patrón de Na-PAA, cuya curva de distribución del peso molecular integral se había determinado mediante SEC-acoplamiento parásito de luz láser, según el procedimiento de calibración de M.J.R. Cantow, entre otros, (J.Polym.Sci., A-1, 5(1967)1391-1394), pero sin la corrección de la concentración propuesta en el mismo. Todas las muestras se ajustaron con una lejía de sodio al 50 % a pH 7, una parte de esta solución se diluyó con agua DM a un contenido de sólidos de 1,5 mg/ml y se agitó durante 12 horas. A continuación las muestras se filtraron. En cada caso se inyectaron 100 ml por medio de un Sartorius Minisart RC 25 (0,2 mm).

#### Ejemplo comparativo C1

En un reactor se dispusieron 503,9 g de agua desmineralizada (DM) conjuntamente con 2,36 g de una solución acuosa al 50 % en peso de ácido fosforoso. A continuación se calentó en atmósfera de nitrógeno a 100 °C de temperatura interna. A esta temperatura se dosificaron simultáneamente 58,9 g de una solución acuosa al 10,0 % en peso de peroxodisulfato de sodio, 39,2 g de una solución acuosa al 40 % en peso de bisulfito de sodio y 394,0 g de una mezcla constituida por el 10,9 % en peso de ácido acrílico destilado, el 11,2 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol (Mw = 1086 g/mol), el 11,9 % en peso de ácido metacrílico destilado, el 4,5 % en peso de sal de sodio de ácido 2-sulfoetilmetacrílico y el 61,5 % en peso de agua DM, de forma separada o paralela con agitación. La mezcla monomérica se dosificó dentro un periodo de 5 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 5,25 horas y el bisulfito de sodio dentro de un periodo de 5 horas. A continuación se polimerizó durante 2 horas más a 100 °C. Después se enfrió a temperatura ambiente y después se ajustó el valor del pH a 7,2 con 87,0 g de una lejía de sodio acuosa al 50 % en peso. Se determinaron el valor del pH y de K, los pesos moleculares M<sub>n</sub> y M<sub>w</sub>, así como el contenido de sólidos y se valoró visualmente la mezcla producto.

#### Ejemplo comparativo C2

35 En un reactor se dispusieron 904,6 g de agua desmineralizada (DM) conjuntamente con 2,36 g de una solución acuosa al 50 % en peso de ácido fosforoso. A continuación se calentó en atmósfera de nitrógeno a 100 °C de temperatura interna. A esta temperatura se dosificaron simultáneamente 117,8 g de una solución acuosa al 10,2 % en peso de peroxodisulfato de sodio, 78,4 g de una solución acuosa al 40 % en peso de bisulfito de sodio y 647,2 g de una mezcla constituida por el 13,3 % en peso de ácido acrílico destilado, el 13,7 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol (Mw = 1086 g/mol), el 14,5 % en peso de ácido metacrílico destilado y el 58,5 % en peso de agua DM y 140,8 g de una solución al 25 % en peso de vinilsulfonato de sodio, de forma separada o paralela con agitación. La mezcla monomérica se dosificó dentro de un periodo de 5 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 5,25 horas y el bisulfito de sodio dentro de un periodo de 5 horas. A continuación se polimerizó durante 2 horas más a 100 °C. Después se enfrió a temperatura ambiente y después se ajustó el valor del pH a 7,2 con 178,8 g de una lejía de sodio acuosa al 50 % en peso. Se determinaron el valor del pH y de K, los pesos moleculares M<sub>n</sub> y M<sub>w</sub>, así como el contenido de sólidos y se valoró visualmente la mezcla producto.

#### Ejemplo 1

En un reactor se dispusieron 375,0 g de agua DM y se calentaron en atmósfera de nitrógeno a 90 °C de temperatura interior. A esta temperatura se dosificaron simultáneamente 321,0 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio, 60 g de una solución acuosa al 40 % en peso de bisulfito de sodio y 150,0 g de una mezcla constituida por el 12,9 % en peso de ácido metacrílico destilado, el 38,0 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol (Mw = 1086 g/mol) y el 50,0 % en peso de agua DM, 1004,0 g de una mezcla constituida por el 44,8 % en peso de ácido acrílico destilado, el 22,4 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el 0,002 % en peso de 4-metoxifenol, el 17,5 % en peso de una lejía de sodio acuosa al 25 % en peso y el 15,3 % en peso de agua DM, de forma separada o paralela con agitación. La mezcla monomérica se dosificó dentro de un periodo de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 4,75 horas y el bisulfito de sodio dentro de un periodo de 4 horas. Al finalizar la alimentación de ácido acrílico se añadieron 150,0 g de una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de sodio dentro de un periodo de 2 horas a 90 °C de temperatura interior. A continuación se polimerizó durante 1 hora más a 90 °C. A continuación se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó la solución

polimérica a un pH de 4,5 con 115,5 g de una lejía de sodio acuosa al 50 % en peso. Se determinaron el valor del pH y de K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se valoró visualmente la mezcla producto.

#### Ejemplo 2

5 En un reactor se dispusieron 375,0 g de agua DM. A continuación se calentó en atmósfera de nitrógeno a 90 °C de temperatura interna. A esta temperatura se dosificaron simultáneamente 321,4 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio, 60,0 g de una solución acuosa al 40 % en peso de bisulfito de sodio y 300,0 g de una mezcla constituida por el 18,0 % en peso de ácido metacrílico destilado, el 57,0 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol ( $M_w = 1086$  g/mol) y el 25,0 % en peso de agua DM, 853,0 g de una mezcla constituida por el 35,2 % en peso de ácido acrílico destilado, el 26,4 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el 0,002 % en peso de 4-metoxifenol, el 20,4 % en peso de una lejía de sodio acuosa al 25 % en peso y el 18,0 % en peso de agua DM, de forma separada o paralela con agitación. La mezcla monomérica se dosificó dentro de un periodo de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 4,75 horas y el bisulfito de sodio dentro de un periodo de 4 horas. Al finalizar la alimentación de ácido acrílico se añadieron 150,0 g de una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de sodio dentro de un periodo de 2 horas a 90 °C de temperatura interior. A continuación se polimerizó durante 1 hora a 90 °C. A continuación se enfrió la solución polimérica a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 4,5 con 67,3 g de una lejía de sodio acuosa al 50 % en peso. Se determinaron el valor del pH y de K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se valoró visualmente la mezcla producto.

#### Ejemplo 3

20 En un reactor se dispusieron 375,0 g de agua DM. A continuación se calentó en atmósfera de nitrógeno a 90 °C de temperatura interna. A esta temperatura se dosificaron simultáneamente 321,0 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio, 60,0 g de una solución acuosa al 40 % en peso de bisulfito de sodio y 225,0 g de una mezcla constituida por el 15,8 % en peso de ácido metacrílico destilado, el 50,2 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol ( $M_w = 1086$  g/mol) y el 33,0 % en peso de agua DM, 869,4 g de una mezcla constituida por el 51,8 % en peso de ácido acrílico destilado, el 17,2 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el 0,002 % en peso de 4-metoxifenol, el 13,4 % en peso de una lejía de sodio acuosa al 25 % en peso y el 17,6 % en peso de agua DM, de forma separada o paralela con agitación. La mezcla monomérica se dosificó dentro de un periodo de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 4,75 horas y el bisulfito de sodio dentro de un periodo de 4 horas. Al finalizar la alimentación de ácido acrílico se añadieron 150,0 g de una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de sodio dentro de un periodo de 2 horas a 90 °C de temperatura interior. A continuación se polimerizó durante 1 hora a 90 °C. A continuación se enfrió la solución polimérica a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 4,5 con 115,5 g de una lejía de sodio acuosa al 50 % en peso. Se determinaron el valor del pH y de K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se valoró visualmente la mezcla producto.

#### Ejemplo 4

35 En un reactor se dispusieron 375,0 g de agua DM y se calentaron en atmósfera de nitrógeno a 90 °C de temperatura interior. A esta temperatura se dosificaron simultáneamente 321,0 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio, 60 g de una solución acuosa al 40 % en peso de bisulfito de sodio y 113,0 g de una mezcla constituida por el 15,8 % en peso de ácido metacrílico destilado, el 50,2 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol ( $M_w = 1086$  g/mol) y el 33,0 % en peso de agua DM, 809,7 g de una mezcla constituida por el 74,1 % en peso de ácido acrílico destilado, el 9,4 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el 0,002 % en peso de 4-metoxifenol, el 7,2 % en peso de una lejía de sodio acuosa al 25 % en peso y el 9,3 % en peso de agua DM, de forma separada o paralela con agitación. La mezcla monomérica se dosificó dentro de un periodo de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 4,75 horas y el bisulfito de sodio dentro de un periodo de 4 horas. Al finalizar la alimentación de ácido acrílico se añadieron 150,0 g de una lejía de sodio acuosa al 25 % dentro de un periodo de 2 horas a 90 °C de temperatura interior. A continuación se polimerizó durante 1 hora a 90 °C. A continuación se enfrió la solución polimérica a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 4,5 con 115,5 g de una lejía de sodio acuosa al 50 % en peso. Se determinaron el valor del pH y de K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se valoró visualmente la mezcla producto.

#### Ejemplo 5

50 En un reactor se dispusieron 375,0 g de agua DM y se calentaron en atmósfera de nitrógeno a 90 °C de temperatura interior. A esa temperatura se dosificaron simultáneamente 321,0 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio, 60 g de una solución acuosa al 40 % en peso de bisulfito de sodio y 150,0 g de una solución acuosa al 50 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol ( $M_w = 1086$  g/mol) y 1004,0 g de una mezcla constituida por el 44,8 % en peso de ácido acrílico destilado, el 22,4 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el 0,001 % en peso de 4-metoxifenol, el 17,5 % en peso de una lejía de sodio acuosa al 25 % en peso y el 15,3 % en peso de agua DM, de forma separada o paralela con agitación. La mezcla monomérica se dosificó dentro de un periodo de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 4,75 horas y el bisulfito de sodio dentro de un periodo de 4 horas. Al finalizar la alimentación de iniciador se añadieron 150,0 g de una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de sodio dentro de un periodo de 2 horas a 90 °C de temperatura interior. A continuación se polimerizó durante 1 hora a 90 °C. A continuación se enfrió la solución polimérica a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 4,5 con 115,5 g de una lejía de sodio acuosa al 50 % en peso. Se

determinaron el valor del pH y de K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se valoró visualmente la mezcla producto.

#### Ejemplo 6

5 En un reactor se dispusieron 375,0 g de agua DM. A continuación se calentó en atmósfera de nitrógeno a 90 °C de temperatura interna. A esta temperatura se dosificaron simultáneamente 321,0 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio, 60 g de una solución acuosa al 40 % en peso de bisulfito de sodio y 150,0 g de una solución acuosa al 50 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol ( $M_w = 2086$  g/mol) y 1004,0 g de una mezcla constituida por el 44,8 % en peso de ácido acrílico destilado, el 22,4 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el 0,002 % en peso de 4-metoxifenol, el 17,5 % en peso de una lejía de sodio acuosa al 25 % en peso y el 15,3 % en peso de agua DM, de forma separada o paralela con agitación. La mezcla monomérica se dosificó dentro de un periodo de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 4,75 horas y el bisulfito de sodio dentro de un periodo de 4 horas. Al finalizar la alimentación de ácido acrílico se añadieron 150,0 g de una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de sodio dentro de un periodo de 2 horas a 90 °C de temperatura interior. A continuación se polimerizó durante 1 hora a 90 °C. A continuación se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó el valor del pH a 4,5 con 115,5 g de una lejía de sodio acuosa al 50 % en peso. Se determinaron el valor del pH y de K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se valoró visualmente la mezcla producto.

#### Ejemplo 7

20 En un reactor se dispusieron 375,0 g de agua DM y se calentaron en atmósfera de nitrógeno a 90 °C de temperatura interior. A esta temperatura se dosificaron simultáneamente 321,0 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio, 60 g de una solución acuosa al 40 % en peso de bisulfito de sodio y 150,0 g de una solución acuosa al 50 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol ( $M_w = 1086$  g/mol) y 1004,0 g de una mezcla constituida por el 44,8 % en peso de ácido acrílico destilado, el 22,4 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el 0,001 % en peso de 4-metoxifenol, el 17,5 % en peso de una lejía de sodio acuosa al 25 % en peso y el 15,3 % en peso de agua DM, de forma separada o paralela con agitación. La mezcla monomérica se dosificó dentro de un periodo de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 4,75 horas y el bisulfito de sodio dentro de un periodo de 4 horas. Al finalizar la alimentación de iniciador se añadieron 150,0 g de una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de sodio dentro de un periodo de 2 horas a 90 °C de temperatura interior. A continuación se polimerizó durante 1 hora a 90 °C. A continuación se enfrió la solución polimérica a temperatura ambiente y se ajustó el pH a 4,5 con 115,5 g de una lejía de sodio acuosa al 50 % en peso. Se determinaron el valor del pH y de K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se valoró visualmente la mezcla producto.

#### Ejemplo 8

35 En un reactor se dispusieron 375,0 g de agua DM y se calentaron en atmósfera de nitrógeno a 90 °C de temperatura interior. A esta temperatura se dosificaron simultáneamente 321,0 g de una solución acuosa al 7 % en peso de peroxodisulfato de sodio, 60 g de una solución acuosa al 40 % en peso de bisulfito de sodio y 150,0 g de una solución acuosa al 50 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol ( $M_w = 2086$  g/mol) y 1004,0 g de una mezcla constituida por el 44,8 % en peso de ácido acrílico destilado, el 22,4 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el 0,002 % en peso de 4-metoxifenol, el 17,5 % en peso de una lejía de sodio acuosa al 25 % en peso y el 15,3 % en peso de agua DM, de forma separada o paralela con agitación. La mezcla monomérica se dosificó dentro de un periodo de 4 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de un periodo de 4,75 horas y el bisulfito de sodio dentro de un periodo de 4 horas. Al finalizar la alimentación de ácido acrílico se añadieron 150,0 g de una solución acuosa al 25 % en peso de hidróxido de sodio dentro de un periodo de 2 horas a 90 °C de temperatura interior. A continuación se polimerizó durante 1 hora a 90 °C. A continuación se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó el valor del pH a 4,5 con 115,5 g de una lejía de sodio acuosa al 50 % en peso. El valor del pH y de K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos se determinaron y se valoró visualmente la mezcla producto.

La composición de los polímeros se indica en la tabla 1.

# ES 2 556 408 T3

Tabla 1

Ejemplo	Composición monomérica del copolímero	Proporciones de monómeros [% en peso]
C1	AA/AMA/SEMA/MPEGMA(1000)	28,3 : 31,0 : 29,2 : 11,6
C2	AA/AMA/VS/MPEGMA(1000)	28,3 : 31,0 : 29,2 : 11,6
1	AA/AMA/AMPS/MPEGMA(1000)	60,0 : 2,4 : 30,0 : 7,6
2	AA/AMA/AMPS/MPEGMA(1000)	40,0 : 7,2 : 30,0 : 22,8
3	AA/AMA/AMPS/MPEGMA(1000)	60,0 : 4,8 : 20,0 : 15,2
4	AA/AMA/AMPS/MPEGMA(1000)	80,0 : 2,4 : 10,0 : 7,6
5	AA/AMPS/MPEGMA(1000)	60:30:10
6	AA/AMPS/MPEGMA(2000)	60:30:10

AA = ácido acrílico  
 AMA = ácido metacrílico  
 AMPS = ácido 2-acrilamido-2-metilpropilsulfónico  
 MPEGMA(1000)= metilpolietilenglicoléter con en promedio 22 unidades de óxido de etileno.  
 MPEGMA(2000)= metilpolietilenglicoléter con en promedio 44 unidades de óxido de etileno.

Los datos analíticos de los polímeros se indican en la Tabla 2

Tabla 2

Ejemplo	Contenido de sólidos [%] <sup>a</sup>	Valor de K <sup>b</sup> (pH 7)	pH (tq)	Mw <sup>c</sup>	Valoración visual
C1	18,1	31,9	7,2	14.800	Solución transparente, ligeramente amarillenta, viscosa
C2	18,8	22,3	7,2	5.930	Solución transparente, ligeramente amarillenta, viscosa
1	41,1	42,6	4,5	22.400	Solución transparente, amarillenta, viscosa
2	41,2	40,6	4,5	19.900	Solución transparente, amarillenta, viscosa
3	41,6	45,9	4,6	26.400	Solución transparente, amarillenta, viscosa
4	44,2	48,1	4,5	27.900	Solución transparente, amarillenta, viscosa
5	40,3	40,0	4,5	n.d.	Solución transparente, incolora, viscosa
6	40,8	41,0	4,5	n.d.	Solución transparente, amarillenta clara, viscosa

a) norma ISO 3251, (0,25 g, 150 °C, 2 h)  
 b) determinado mediante procedimientos de Fikentscher con una solución al 1 % en agua DM  
 c) determinado mediante cromatografía de permeación en gel

5

Los polímeros se analizaron en las formulaciones exentas de fosfato PF1 y PF2 siguientes, así como en la formulación basada en fosfato P1. La composición de las formulaciones de ensayo se indica en la tabla 3 (datos en % en peso).

Tabla 3

	PF 1	PF 2	P1
Proteasa	1	2	2
Amilasa	0,2	0,5	0,5
Tensioactivo	5	5	4,5
Polímero	10	14	6,5
Percarbonato de sodio	10,5	12,5	12,5
Tetraacetiletilendiamina	4	4	4
Disilicato de sodio	2	5	4
Tripolifosfato de sodio			40
Soda pesada	18,8	25	25
Dihidrato de citrato de sodio	33	25	
Ácido cítrico		5	
Ácido metilglucindiacético	15	0	
Hidroxietano-(ácido 1,1-difosfónico)	0,5	2	1
Datos en % en peso			

10

## ES 2 556 408 T3

A este respecto, se mantienen las condiciones de ensayo siguientes:

Aparato lavavajillas:	Miele G 1222 SCL
Programa:	65 °C (con prelavado)
Producto que se va a lavar:	3 cuchillos (WMF Tafelmesser Berlin, monobloque) 3 vasos Amsterdam de 0,2 l 3 PLATOS DE DESAYUNO "OCEAN BLAU" (MELAMINA) 3 platos de porcelana: PLATO CON BORDE LISO de 19 cm
Disposición:	cuchillos dispuestos en el cajón para cubertería, vasos en la cesta superior, platos en la cesta inferior
Detergente lavavajillas:	21 g
Adición de suciedad:	50 g de suciedad de carga se dosifican sumergiéndolos con la formulación después del prelavado, para la composición véase más adelante
Temperatura de aclarado:	65 °C
Dureza del agua:	21 °dH (Ca/Mg):HCO <sub>3</sub> (3:1):1,35
Ciclos de lavado:	15; entre los mismos, en cada caso, 1 h de descanso (puerta abierta: 10 min, puerta cerrada 50 min)
Valoración:	visual después de 15 ciclos de lavado

- 5 La valoración del producto de lavado se realizó después de 15 ciclos en una cámara con luz atenuada disponiendo la luz detrás de un diafragma perforado usando una escala de valoración de 10 (muy buena) a 1 (muy mala). Se asignaron notas de 1 - 10 tanto para manchas (muchas, manchas intensas = 1 a ninguna mancha = 10) como también para incrustaciones de 1 - 10 (1 = incrustación muy intensa, 10 = ninguna incrustación).

Composición de la suciedad de carga:

Almidón: 0,5 % de almidón de patata, 2,5 % de salsa de asado

Grasa: 10,2 % de margarina

- 10 Proteína: 5,1 % de yema de huevo, 5,1 % de leche

Otros: 2,5 % de ketchup, 2,5 % de mostaza, 0,1 % de ácido benzoico, 71,4 % de agua

Resultado:

Particularmente en vidrio y cuchillos mostraron los copolímeros según la invención una actividad mejorada frente a los ejemplos comparativos.

- 15 En las tablas siguientes se indican las notas sumadas para la formación de incrustación y manchas en cuchillos y vasos.

Formulación exenta de fosfato PF 1

Polímero	Cuchillos (M + I)	Vasos (M + I)	Suma (max 40)
C1	12	12	24
C2	11	11	22
1	13	13	26
2	13	15	28
3	14	14	28
4	16	14	30
5	15	14	29
6	15	15	30
M = manchas I = incrustación			

Formulación que contiene fosfato P1

20

Polímero	Cuchillos (M + I)	Vasos (M + I)	Suma (max 40)
C1	19	12	31
C2	18	13	31
2	19	13	32
3	19	16	35

Los polímeros según la invención se analizaron también en la formulación PF2. También con la formulación PF2 tuvieron más éxito los copolímeros según la invención que los polímeros comparativos.

## REIVINDICACIONES

1. Copolímeros que contienen de forma polimerizada
- a1) del 30 al 90 % en peso de al menos un ácido carboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> monoetilénicamente insaturado, un anhídrido o una sal hidrosoluble del mismo,
- 5 a2) del 3 al 60 % en peso de al menos un monómero que contiene grupos de ácido sulfónico seleccionados de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido alilsulfónico y sus sales hidrosolubles,
- a3) del 3 al 60 % en peso de al menos un monómero no iónico de la fórmula (I)
- $$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}[\text{R}^2\text{-O}]_o\text{-R}^3 \text{ (I)},$$
- 10 en la que R<sup>1</sup> representa hidrógeno o metilo, R<sup>2</sup> representa restos alquilo iguales o diferentes que pueden estar dispuestos en bloques o estadísticamente, seleccionados de etileno y 1,2-propileno, y R<sup>3</sup> representa hidrógeno o un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadena lineal o ramificado y o representa un número natural de 3 a 50,
- a4) del 0 al 30 % en peso de uno o varios monómeros etilénicamente insaturados adicionales que pueden polimerizarse con a1), a2) y a3),
- siendo la suma de a1), a2), a3) y a4) el 100 % en peso.
- 15 2. Copolímeros según la reivindicación 1, caracterizados por que el monómero a1) se selecciona del grupo constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico y sales hidrosolubles del ácido acrílico y del ácido metacrílico.
3. Copolímeros según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados porque** o es de 5 a 40.
4. Copolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados porque** en la fórmula (I) es R<sup>1</sup> = H.
5. Copolímeros según la reivindicación 4, **caracterizados porque** en la fórmula (I) es R<sup>1</sup> = metilo.
- 20 6. Copolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados porque** en la fórmula (I) es R<sup>2</sup> = etileno.
7. Copolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados porque** en la fórmula (I) es R<sup>3</sup> = metilo.
8. Copolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 7 que contienen del 45 al 85 % en peso de a1), del 4 al 40 % en peso de a2) y del 4 al 35 % en peso de a3).
9. Copolímeros según la reivindicación 8, que contienen del 47 al 83 % en peso de a1), del 6 al 35 % en peso de a2) y del 6 al 30 % en peso de a3).
- 25 10. Uso de los copolímeros según una de las reivindicaciones 1 a 9 como aditivo inhibidor de la incrustación en detergentes.
11. Uso según la reivindicación 10 en formulaciones de detergente exentas de fosfatos o que contienen fosfatos para el lavado de vajillas a máquina.
- 30 12. Formulación de detergente para el lavado de vajillas a máquina que contiene como componentes:
- a) del 1 al 20 % en peso de como mínimo un copolímero tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 9,
- b) del 0 al 20 % en peso de policarboxilatos distintos al componente a),
- c) del 0 al 50 % en peso de agentes formadores de complejos
- 35 d) del 0 al 70 % en peso de fosfatos,
- e) del 0 al 60 % en peso de otros adyuvantes y coadyuvantes
- f) del 0,1 al 20 % en peso de tensioactivos no iónicos,
- g) del 0 al 30 % en peso de blanqueante y dado el caso activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo,
- h) del 0 al 8 % en peso de enzimas,
- 40 i) del 0 al 50 % en peso de uno o varios de otros aditivos tales como tensioactivos aniónicos o zwitteriónicos, vehículos alcalinos, inhibidores de la corrosión, desespumantes, colorantes, perfumes, cargas, disolventes orgánicos, coadyuvantes de formación de comprimidos, disgregantes, espesantes, promotores de la solubilidad y agua,
- siendo la suma de los componentes a) a i) el 100 % en peso.