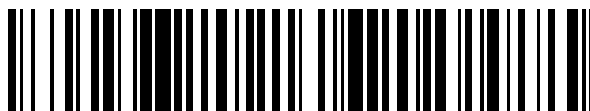


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 742**

51 Int. Cl.:

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 4/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2011 PCT/EP2011/060993**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2012 WO12001092**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2011 E 11730269 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2588500**

54 Título: **Co-polímeros de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos, su preparación y uso**

30 Prioridad:

01.07.2010 EP 10168144

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

22.02.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LAUBENDER, MATTHIAS;
HEINTZ, EWALD;
GIEGER, CLARISSA;
URTEL, BOLETTE y
BERGER, ALEXSANDRO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 602 742 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

Co-polímeros de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos, su preparación y uso

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para preparar un polímero mediante polimerización por radicales libres de al menos un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado y/o una sal del mismo, al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado y/o un anhídrido y/o una sal del mismo, en presencia de ácido hipofosforoso y/o una sal del mismo. La invención también se refiere a una composición de polímero que puede obtenerse mediante este procedimiento. La invención también se refiere al uso de tal composición de polímero como un aditivo de
10 detergentes, por ejemplo como dispersante, inhibidor de formación de costras o secuestrante para detergentes de lavado de ropa.

Antecedentes de la invención

15 Los polímeros de ácido policarboxílico de bajo peso molecular y sus sales son útiles como dispersantes, inhibidores de formación de costra, aditivos de detergentes, secuestrantes, etc. en términos generales, un peso molecular promedio en peso por debajo de 50 000 es necesario para un desempeño efectivo y frecuentemente pesos moleculares promedio en peso por debajo de 10 000 son los más efectivos. Es común usar agentes de transferencia de cadena en la reacción de polimerización para producir polímeros de bajo peso molecular. El ácido hipofosforoso o sus sales (por ejemplo hipofosfito de sodio) son un tipo especial de agente de transferencia de cadena, elegido para introducir grupos que contienen fósforo, tales como grupos fosfinato y/o fosfonato, a polímeros hidrosolubles para
20 modificar sus propiedades de desempeño. En muchos casos, sin embargo, las propiedades generales de desempeño de las composiciones de polímeros resultantes todavía necesitan mejoramiento.

De esta manera, continúan necesitándose composiciones de polímero que tienen un peso molecular muy bajo, de preferencia conjuntamente con un alto contenido de sólidos. Tales composiciones son adecuadas como dispersantes, secuestrantes, etc. Son especialmente adecuadas para producir composiciones detergentes que pueden emplearse en lavado de ropa.

25 El documento EP 0 510 831 divulga un procedimiento para preparar una mezcla de polímero que contiene fosfinatos monoalquílicos poliméricos y fosfonatos monoalquílicos poliméricos que comprende polimerizar ácido hipofosforoso, un ácido monocarboxílico insaturado o una sal del mismo y un ácido dicarboxílico insaturado, un anhídrido o una sal del mismo.

30 El documento US 5,409,571 describe el uso de terpolímeros con unidades de ácido maleico, unidades de ácido acrílico y unidades de ácido hipofosforoso como inhibidores de deposición de costras para digestores Kraft.

35 El documento EP 0877076 A2 describe formulaciones detergentes que comprenden al menos un polímero hidrosoluble o una sal del mismo que porta al menos un grupo fosfonato. Los polímeros usados en las formulaciones pueden comprender ácidos monocarboxílicos (de C₃-C₇) monoetilénicamente insaturados, tales como ácido acrílico y ácido metacrílico, y ácidos dicarboxílicos (de C₄-C₈) monoetilénicamente insaturados, tales como ácido maleico y ácido itacónico. Con respecto a los métodos adecuados para preparar los polímeros que contienen fosfonato, se hace referencia a los documentos US 4,046,707, US 5,376,731, US 5,077,361 y US 5,294,686.

40 El documento JP 05-295033 describe un método para producir un polímero de ácido maleico o una sal del mismo, capaz de proporcionar un agente de tratamiento de agua para prevenir la formación de costras también para inhibir la corrosión. Un componente de monómero que comprende 50-100% en peso de ácido maleico y 50-0% en peso de monómeros insaturados hidrosolubles distintos de ácido maleico se somete a una polimerización en solución acuosa, en presencia de peróxido de hidrógeno como iniciador de polimerización, ácido hipofosforoso y/o un hipofosfito y al menos un ion de metal seleccionado de iones de hierro, iones que contienen átomos de vanadio y iones de cobre.

Resumen de la invención

45 Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de polímero que contiene propiedades mejoradas de desempeño, en particular como aditivo de detergente, dispersante para detergentes de lavado de ropa, inhibidor de formación de costra para detergentes de lavado de ropa y/o secuestrante. Las composiciones de polímero proporcionadas deben exhibir preferiblemente un peso molecular bajo y/o un alto contenido de sólidos. Además, la composición de polímero de acuerdo con la invención debe tener un contenido residual bajo de
50 compuestos que tienen bajo peso molecular.

De manera sorprendente se ha encontrado que este objeto se logra mediante un procedimiento de polimerización se usa ácido hipofosforoso y/o una sal del mismo como agente de transferencia de cadena que se adiciona a la zona de polimerización al menos parcialmente al mismo tiempo que un alimentación de monómero.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para preparar un polímero mediante polimerización por radicales libres de

a) al menos un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado y/o una sal del mismo, que consiste en ácido acrílico y/o una sal del mismo,

5 b) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado y/o un anhídrido y/o una sal del mismo, en cuyo caso el monómero b) se selecciona exclusivamente de ácido maleico, anhídrido maleico y sales de ácido maleico,

en presencia de c) ácido hipofosforoso y/o una sal del mismo,

en el cual la proporción en peso del componente a) al componente b) se encuentra en un intervalo desde 90:10 a 50:50,

10 el cual comprende

proporcionar en una zona de polimerización una carga inicial que contiene al menos una parte del componente de monómero b) y adicionar una alimentación de monómero que contiene al menos una parte de componente monomérico a) a la zona de polimerización, y la carga inicial en la zona de polimerización se calienta a la temperatura de polimerización y luego el resto de la mezcla de polimerización se introduce por uno o más alimentadores espacialmente separados a la zona de polimerización; durante la adición de la alimentación de monómero al menos una parte del ácido hipofosforoso o una sal del mismo se adiciona a la zona de polimerización y se emplea un iniciador de polimerización que comprende peróxido de hidrógeno o consiste en peróxido de hidrógeno.

15

20 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención se proporciona una composición de polímero que puede obtenerse mediante el proceso de la invención.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de tal composición de polímero como aditivo de detergente, dispersante para detergentes de lavado de ropa, inhibidor de formación de costra para detergentes de lavado de ropa o secuestrante.

Descripción detallada de la invención

25 Las composiciones de polímero de la invención tienen al menos una de las siguientes propiedades ventajosas:

- posibilidad de abstenerse del uso de agentes de transferencia de cadena que contienen azufre,
- alta compatibilidad con múltiples formulaciones, en particular formulaciones de detergentes utilizados en el lavado de ropa,
- buenas características de desempeño anti-incrustación y anti-deposición para aplicaciones de lavado de ropa,
- 30 - posibilidad de proporcionar detergentes para el lavado de ropa con menor tendencia a producir color gris,
- un bajo contenido residual de monómeros no reaccionados, en particular un bajo contenido residual de monómeros b).

35 De acuerdo con el procedimiento de la invención, la polimerización se realiza en presencia de ácido hipofosforoso y/o una sal del mismo (= componente c). Sales adecuadas de ácido hipofosforoso son sales de metal alcalino o sal de amonio. Se prefieren hipofosfito de sodio o hipofosfito de potasio.

Preferiblemente, la cantidad de componente c) en la carga inicial no excede 50% en peso, más preferiblemente no excede 25% en peso, en particular no excede 10% en peso, con base en la cantidad total del componente c) en el procedimiento de la invención.

40 En una forma de realización especialmente preferida, esencialmente no se emplea componente c) en la carga inicial. El término "esencialmente no" significa que la cantidad de ácido hipofosforoso y/o las sales del mismo que se emplean en la carga inicial no excede 5% en peso, preferiblemente no excede 1% en peso, más preferiblemente no excede 0.5% en peso, con base en la cantidad total de componente c) empleada. En particular, no se emplea componente c) en la carga inicial.

45 La cantidad de componente c) se encuentra preferiblemente en un intervalo de 0.1 a 30 partes en peso, más preferiblemente de 0.2 a 25 partes en peso, en particular 0.5 a 20 partes en peso, con base en el peso total del monómero.

- 5 En una forma especial de realización, esencialmente no se emplea agente de transferencia de cadena (también denominado reguladores o reguladores de polimerización) diferente del componente c) en el procedimiento de la invención. El término "esencialmente no" significa que la cantidad de agentes de transferencia de cadena, diferentes del componente c), que se emplean en el procedimiento de polimerización no excede 5% en peso, más preferiblemente no excede 1 % en peso, en particular no excede 0.5% en peso, con base en la cantidad total de componentes c) y agentes de transferencia de cadena diferente de los mismos.
- 10 Reguladores convencionales se describen, por ejemplo, detalladamente por K. C. Berger y G. Brandrup en J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3rd edition, John Wiley & Sons, Nueva York, 1989, páginas II/81 - II/141. Los compuestos empleados habitualmente como reguladores comprenden azufre en forma enlazada. Los reguladores convencionales de polimerización son, en particular, tioles (compuestos que comprenden azufre en forma de grupos SH, también denominados mercaptanos), mercapto-alcoholes y ácidos mercapto-carboxílicos.
- 15 Preferiblemente, la cantidad de componente b) en la carga inicial es de al menos 50% en peso, preferiblemente de al menos 75% en peso, más preferiblemente de al menos 90% en peso, con base en la cantidad total de componente b) empleada.
- 20 En una forma de realización especialmente preferida, esencialmente la cantidad total de componente b) es empleada en la carga inicial. El término "esencialmente la cantidad total" significa que la cantidad de componente b) que se emplea en la carga inicial es al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso, en particular al menos 99.5% en peso, con base en la cantidad total de componente b) usada en el proceso de la invención.
- 25 De acuerdo con la invención, el componente a) es ácido acrílico y/o una sal del mismo y el componente b) se selecciona de ácido maleico, anhídrido maleico y sales del mismo. De acuerdo con esta forma de realización, la proporción en peso del componente a) al componente b) se encuentra preferiblemente en un intervalo desde 95:5 a 30:70, más preferiblemente desde 90:10 a 50:50.
- 30 Para la polimerización se usa un iniciador adecuado de polimerización. Son adecuados los iniciadores de polimerización por radicales libres que pueden activarse térmicamente y los sistemas iniciadores redox.
- 35 Iniciadores adecuados de radicales libres, que pueden activarse térmicamente, son principalmente aquellos del tipo peróxido y azoico. Estos incluyen, además de peróxido de hidrógeno, entre otros, peróxido de hidrógeno, ácido peracético, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, 2,5-dimetil-2,5-bis(hidroperoxi)hexano, ácido perbenzoico, peroxipivalato de t-butilo, peracetato de t-butilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dicaprililo, peróxido de diestearoilo, peróxido de dibenzoilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de didecilo, peroxidicarbonato de dieicosilo, perbenzoato de di-t-butilo, azo-bis-isobutironitrilo, 2,2'-azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio y perfosfato de sodio.
- 40 La cantidad del iniciador es preferiblemente de 0.05 a 25% en peso y en particular de 0.1 a 10% en peso, con base en el peso total de los monómeros usados.
- 45 De acuerdo con otro tipo preferido de preparación, el polímero se obtiene mediante polimerización de una mezcla de monómeros en presencia de un sistema iniciador redox. Un sistema iniciador redox comprende al menos un componente de agente oxidante y al menos un componente de agente de reducción, donde en el medio de reacción, preferiblemente iones de metal pesado están adicionalmente presentes como catalizador, por ejemplo sales de hierro (II), sales de cerio o sales de manganeso.
- 50 Componentes adecuados de agente oxidante son, por ejemplo, peróxidos y/o hidroperóxidos tales como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de ter-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de diisopropilfenilo, percarbonato de dicitlohexilo, peróxido de benzoilo, peróxido de dilauroilo y peróxido de diacetilo. Se prefiere peróxido de hidrógeno como agente oxidante.
- 55 Son adecuadas como componente de agente de reducción o catalizador las sales de hierro (II) tal como, por ejemplo, sulfato de hierro (II), sales de estaño (II) tal como, por ejemplo, cloruro de estaño (II), sales de titanio (III) tal como sulfato de titanio (III).
- Los componentes adecuados de agentes de reducción también son sulfitos de metal alcalino, ditionitos de metal alcalino, hiposulfitos de metal alcalino, hidrosulfito de sodio, Rongalit C (sulfóxidos de formaldehído de sodio), mono- y dihidroxiacetona, azúcares (por ejemplo glucosa o dextrosa), ácido ascórbico y sus sales, producto de adición de bisulfito a acetona y/o una sal de metal alcalino de ácido hidroximetanosulfónico.
- Las cantidades de uso de agente oxidante son de 0.001 a 5.0% en peso, preferiblemente de 0.005 a 1.0% en peso y de forma particularmente preferida de 0.01 a 0.5% en peso, con base en el peso total de los monómeros usados. Los agentes de reducción se usan en cantidades desde 0.001 a 2.0% en peso, preferiblemente desde 0.005 a 1.0%

en peso y particularmente preferible desde 0.01 a 0.5% en peso, con base en el peso total de los monómeros usados.

5 La combinación de un iniciador de polimerización que comprende peróxido de hidrógeno y ácido hipofosforoso como regulador de cadena conduce a composiciones de polímero con aplicación especialmente ventajosa. En particular, aquellas composiciones de polímero tienen un peso molecular muy bajo y/o altos contenidos de sólidos.

10 En una forma de realización preferida, esencialmente no se emplea iniciador de polimerización en la carga inicial. El término "esencialmente no" significa que la cantidad del iniciador de polimerización que se emplea en la carga inicial no excede 5% en peso, preferiblemente no excede 1 % en peso, más preferiblemente no excede 0.5% en peso, con base en la cantidad total del iniciador empleado en el procedimiento de la invención. En particular no se emplea iniciador de polimerización en la carga inicial.

15 La polimerización tiene lugar preferiblemente en un medio acuoso. El término "medio acuoso" en el sentido de la invención significa agua y mezclas de agua y al menos un solvente orgánico miscible con agua. Los solventes orgánicos miscibles con agua que son adecuados son alcoholes, cetonas, etc. Los alcoholes preferidos son metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol y mezclas de los mismos. El medio de polimerización utilizado es de preferencia exclusivamente agua.

20 Para ajustar el pH durante la polimerización o a continuación de esta, son adecuados teóricamente todas las bases inorgánicas u orgánicas, especialmente aquellas solubles en agua. Ejemplos de bases adecuadas son hidróxidos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo, amonio y aminas primarias, secundarias y terciarias, como trietilamina, y aminoalcoholes tales como trietanolamina, metildietanolamina, dimetiletanolamina o 2-amino-2-metilpropanol. El pH de la mezcla de polimerización puede determinarse antes, durante y después de la polimerización por medio de dispositivos adecuados de medición, por ejemplo mediante un electrodo combinado.

La polimerización se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 30 °C a 180 °C, más preferiblemente 50 °C a 150 °C.

25 La polimerización puede tener lugar a presión atmosférica o a presión reducida o elevada. Un intervalo preferido de presión es 1 a 10 bar, más preferiblemente de 1 a 5 bar.

En una forma de realización preferida, la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un gas inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón.

30 La polimerización tiene lugar preferiblemente en forma de un procedimiento de alimentación con una carga inicial. Las alimentaciones individuales pueden introducirse en esta conexión a la zona de polimerización de manera continua o en un procedimiento por etapas o de gradientes. En una forma de realización posible, la polimerización tiene lugar como un proceso de alimentación en el cual se carga inicialmente al menos parte del componente de monómeros b), y los otros componentes se adicionan a la carga inicial por completo o en parte, por lotes o de manera continua, juntos o en alimentaciones separadas.

35 Una característica esencial de la invención es que el ácido hipofosforoso y/o una sal del mismo (= componente c) se adiciona a la zona de polimerización al menos parcialmente al mismo tiempo que una alimentación de monómero. El componente c) se adiciona preferiblemente a la zona de polimerización al menos parcialmente al mismo tiempo que una alimentación de monómeros que consiste en componente de monómero a).

40 Se prefiere que en el proceso de la invención se cargue inicialmente al menos una parte del componente de monómero b) en la zona de polimerización empleada para la reacción. Se prefiere que en el procedimiento de la invención se cargue inicialmente al menos una parte del componente de monómero b) en la zona de polimerización empleada para la reacción. Se prefiere que el componente de monómero b) empleado en la carga inicial se neutralice parcial o completamente (en forma de sal).

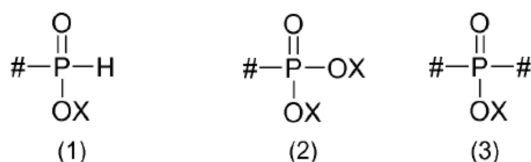
45 Se prefiere que la carga inicial en la zona de polimerización se caliente a la temperatura de polimerización y luego el resto de la mezcla de polimerización se introduzca por medio de uno o varios alimentadores especialmente separados a la zona de polimerización. La introducción de monómeros y/o de iniciador tiene lugar de manera ventajosa en esta conexión a la velocidad con la cual se consumen, es decir manteniendo la polimerización. Normalmente, el componente c), el iniciador de polimerización y los monómeros se adicionan en alimentaciones separadas en este caso. Los monómeros pueden introducirse teóricamente de manera individual o en forma de mezclas.

50 Otro objeto de la invención es una composición de polímero que puede obtenerse mediante el procedimiento anteriormente descrito.

Los polímeros contenidos en la composición de polímero de acuerdo con la invención son hidrosolubles.

La composición de polímero de acuerdo con la invención exhibe un alto contenido de sólidos como una solución en agua. De esta manera es posible proporcionar composiciones de polímero que tienen un contenido de sólidos de hasta 40% en peso o incluso de hasta 50% en peso, como una solución acuosa. Tales altos contenidos de sólidos son de particular importancia para muchas aplicaciones.

- 5 Los polímeros contenidos en la composición de polímero de acuerdo con la invención comprenden unidades que contienen fósforo incorporados a los mismos. Las unidades que contienen fósforo pueden tener, entre otras, la siguiente estructura:



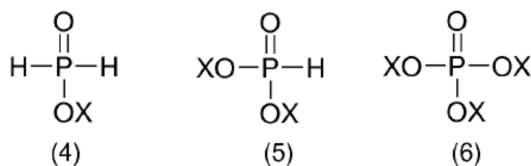
en la cual

- 10 # es un sitio de enlace a residuo de polímero, y

X se selecciona de hidrógeno, cationes monovalentes o equivalentes monovalentes de cationes polivalentes.

X se selecciona preferiblemente de H, Na, K y NH_4^+ .

Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención también pueden comprender compuestos que contienen fósforo seleccionados de compuestos que tienen la siguiente estructura:



- 15 Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención tienen propiedades superiores sobre las composiciones de polímero que contiene fósforo que pertenecen al estado de la técnica, que se obtienen mediante un procedimiento de polimerización en el cual el ácido hipofosforoso (sales) se emplea esencialmente en la alimentación inicial. Sin estar atados a teoría alguna, se cree que una co-alimentación de ácido hipofosforoso y al menos una parte de los monómeros, en particular ácido acrílico (sales), conduce a una composición de polímero que contiene polímeros en los cuales los grupos que contienen fósforo se incorporan en forma estadística (aleatoria). Las composiciones de polímero obtenidas por el procedimiento especial de la invención tienen un contenido superior de unidades que contienen fósforo de la estructura (2) en comparación con composiciones de polímero obtenidas mediante procedimientos convencionales. De manera ventajosa, esto conduce a propiedades de aplicación mejoradas como inhibidores de incrustación de costras para detergentes de lavado de ropa.

Los polímeros presentes en la composición de polímero tienen preferiblemente un valor K (determinado mediante el método de Fikentscher en una solución en agua al 1%) en el intervalo de 10 a 40, más preferiblemente en el intervalo de 12 a 25.

- 30 Los polímeros presentes en las composiciones de polímero de la invención tienen preferiblemente un peso molecular promedio en número M_n determinado mediante cromatografía de permeación en gel en el intervalo de 300 a 20 000 g/mol, más preferiblemente de 500 a 15 000 g/mol, en particular de 750 a 10 000 g/mol.

Los polímeros presentes en las composiciones de polímero de la invención tienen preferiblemente un peso molecular promedio M_w determinado mediante cromatografía de permeación en gel en el intervalo de 500 a 50 000 g/mol, más preferiblemente de 1 000 a 35 000 g/mol, en particular 1 500 a 25 000 g/mol.

- 35 La polidispersidad (M_w / M_n) de los polímeros presentes en las composiciones de polímero de la invención se encuentra preferiblemente en un intervalo desde 1.5 a 8, más preferiblemente de 2 a 5.

La composición polimérica de acuerdo con la invención tiene ventajosamente contenidos residuales muy bajos de compuestos de bajo peso molecular.

La composición de polímero de la invención comprende monómeros a) preferiblemente en una cantidad residual que no excede 500 ppm en peso, de modo particularmente preferible que no excede 100 ppm en peso, en particular que no excede 50 ppm en peso.

5 En una forma de realización especial, la composición de polímero de la invención comprende ácido acrílico y sales del mismo, preferiblemente en una cantidad residual que no excede 500 ppm en peso, de modo particularmente preferible que no excede 100 ppm en peso, en particular que no excede 50 ppm en peso.

La composición de polímero de la invención comprende monómeros d) preferiblemente en una cantidad residual que no excede 1 % en peso, de modo particularmente preferible que no excede 0.5% en peso, en particular que no excede 0.1 % en peso.

10 En una forma de realización especial, la composición de polímero de la invención comprende ácido maleico y anhídridos y sales del mismo, preferiblemente en una cantidad residual que no excede 1 % en peso, de modo particularmente preferible que no excede 0.5% en peso, en particular que no excede 0.1 % en peso.

15 La composición de polímero de la invención comprende peróxido de hidrógeno, preferiblemente en una cantidad residual que no excede 500 ppm en peso, de modo particularmente preferible que no excede 100 ppm en peso, en particular que no excede 50 ppm en peso.

20 Las composiciones de polímero de la invención son extraordinariamente adecuadas para composiciones de detergente que se emplean en el lavado de textiles. Tienen muy buenas características de anti-incrustación y de anti-deposición. Además, son capaces de usarse universalmente en detergentes que difieren mucho, tales como los detergentes, o las formulaciones de detergentes, líquidos y sólidos. En particular, tienen buena compatibilidad con los componentes restantes de detergente, especialmente con respecto a detergentes líquidos y formulaciones detergentes.

25 Para los propósitos de la presente invención, buena compatibilidad significa que las composiciones de polímero según la invención pueden incorporarse o formularse fácilmente en formulaciones de detergente que comprende componentes convencionales sin que ocurran operaciones de segregación, y que los detergentes o formulaciones de detergente resultantes tengan buena estabilidad, especialmente con respecto a la segregación en el transcurso de las vidas útiles típicas. En el caso de formulaciones líquidas de detergente, esto significa en particular que no existe precipitación significativa de las composiciones de polímero ni enturbiamiento antes y durante el uso.

30 Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención generalmente se usan en cantidades en el intervalo de 0.05 a 5% en peso, preferiblemente de 0.1 a 2% en peso, en cada caso con base en el peso total de las composiciones de detergente. Son adecuadas tanto para detergentes de trabajo pesado, como también para detergentes especiales tales como detergentes de color. También son adecuadas para detergentes de pre-tratamiento.

35 Los detergentes pueden usarse en forma sólida, por ejemplo en polvo, gránulos, extrudidos o en forma de comprimidos y también como detergentes compactos que tienen una densidad aparente en el intervalo de 500 a 950 g/l, o en versión líquida. Estos comprenden los tensioactivos aniónicos, no iónicos y/o catiónicos, normalmente usados, en cantidades desde 2 a 50% en peso, preferiblemente de 8 a 30% en peso, cada caso con base en el peso total de los detergentes o formulaciones de detergentes. Se da preferencia particular a producir composiciones de detergente desprovistas de fosfato o con fosfato reducido, las cuales tienen un contenido de fosfato de máximo 25% en peso, cada caso con base en el peso total de la composición de detergente, calculado como tripolifosfato pentasódico.

40 Tensioactivos aniónicos adecuados son, por ejemplo, sulfatos de alcoholes grasos de C₈-C₂₂, preferiblemente de C₁₀-C₁₈, por ejemplo sulfato de alcohol de C₉/C₁₁, sulfato de alcohol de C₁₂/C₁₄, sulfato de laurilo, sulfato de cetilo, sulfato de miristilo, sulfato de palmitilo, sulfatos de estearilo y sulfato de alcohol graso de sebo.

45 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son alcoholes alcoxilados sulfatados de C₈-C₂₂, preferiblemente de C₁₀-C₁₈ o sales solubles de los mismos. Los compuestos de este tipo se preparan, por ejemplo, alcoxilando inicialmente el alcohol y a continuación sulfatando el producto de alcoxilación. Para la alcoxilación se da preferencia a usar óxido de etileno, en cuyo caso se usan desde 2 hasta 50 mol, en particular desde 3 hasta 20 mol, de óxido de etileno por mol de alcohol graso. Sin embargo, la alcoxilación también puede llevarse a cabo con óxido de propileno o con óxido de butileno. Se apreciará que los óxidos de alquileo también pueden usarse en combinación. Los alcoholes alcoxilados en tal caso pueden contener las unidades de óxido de etileno, de óxido de propileno y/o de óxido de butileno en forma de bloques o en distribución aleatoria.

50 Como tensioactivos aniónicos también son adecuados los sulfonatos de alquilo, especialmente sulfonatos de alquilo de C₈-C₂₄ y en particular sulfonatos de alquilo de C₁₀-C₁₈, y también jabones, por ejemplo las sales de ácidos carboxílicos de C₈-C₂₄ alifáticos.

Otros tensioactivos aniónicos adecuados son sulfonatos de alquilbenceno de C₉-C₂₀ lineales (LAS).

Los tensioactivos aniónicos se adicionan al detergente preferiblemente en forma de sales. Cationes adecuados son iones de metal alcalino, tales como iones de sodio, potasio y litio, e iones de amonio, por ejemplo iones de hidroxietilamonio, di(hidroxietil)amonio y tri(hidroxietil)amonio.

- 5 Tensioactivos no iónicos adecuados, por ejemplo, alcoholes alcoxilados de C₈-C₂₂, en particular de C₁₀-C₁₈, tales como alcoholes grasos alcoxilados, oxoalcoholes alcoxilados y alcoholes de Guerbet alcoxilados. La alcoxilación puede llevarse a cabo usando óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. Los alcoholes alcoxilados en tal caso pueden contener las unidades de óxido de alquileo en forma de bloques o en distribución aleatoria. Por mol de alcohol se usan de 2 a 50 mol, preferiblemente de 3 a 20 mol, de al menos uno de estos óxidos de alquileo. El óxido de alquileo usado es preferiblemente óxido de etileno.

Otros tensioactivos no iónicos adecuados son alquilfenoles alcoxilados, en particular alquilfenoles de C₆-C₁₄ etoxilados que tienen un promedio de 5 a 30 unidades de óxido de alquileo.

Otros tensioactivos no iónicos adecuados son alquil(de C₈-22)poliglucósidos, en particular alquil (de C₁₀-C₁₈)poliglucósidos. Estos compuestos contienen de 1 a 20, preferiblemente 1.1 a 5, unidades de glucósido.

- 15 Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados es la de N-alquilglucamidas de las estructuras (NT1) y (NT2):

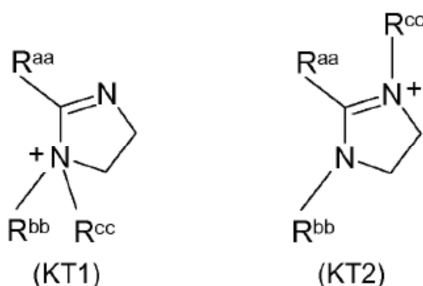


(NT1)(NT2),

- 20 en las cuales D es alquilo de C₆-C₂₂, preferiblemente alquilo de C₁₀-C₁₈, E es hidrógeno o alquilo de C₁-C₄, preferiblemente metilo, y G es polihidroalquilo de C₅-C₁₂ que tiene al menos 3 grupos hidroxilo, preferiblemente polihidroalquilo de C₅-C₆. Por ejemplo, sales compuestas se obtienen por acilación reduciendo azúcares aminados con cloruros ácidos de ácidos carboxílicos de C₁₀-C₁₈.

Las formulaciones de detergente comprenden preferiblemente alcoholes etoxilados de C₁₀-C₁₈ con 3 a 12 mol de óxido de etileno, en calidad de tensioactivos no iónicos.

- 25 Tensioactivos catiónicos particularmente adecuados son, por ejemplo, alquilaminas de C₇-C₂₅; sales de N,N-dimetil-N-(hidroxialquilo de C₇-C₂₅) amonio; compuestos de mono- y dialquil(de C₇-C₂₅)-dimetilamonio cuaternizados; ésteres cuaternarios tales como mono-, di- o trialcanolaminas cuaternizadas escenificadas, las cuales han sido escenificadas con ácidos carboxílicos de C₈-C₂₂; y compuestos cuaternarios de imidazolina tales como las sales de 1-alquilimidazolinio de las fórmulas generales KT1 o KT2:



- 30 en las cuales R^{aa} es alquilo de C₁-C₂₅ o alqueno de C₂-C₂₅, R^{bb} es alquilo o hidroxialquilo de C₁-C₄ y R^{cc} es alquilo, hidroxialquilo de C₁-C₄, o un radical R^{aa}-(CO)-W²-(CH₂)_n en el cual W² = O o NH y n = 2 o 3, y al menos un R^{aa} es alquilo de C₇-C₂₂.

Los detergentes pulverulentos y granulados y también, si es apropiado, los detergentes líquidos (multifásicos) de estructura también comprende uno o más formadores inorgánicos. Los formadores inorgánicos adecuados también son compuestos habitualmente usados tales como aluminosilicatos, silicatos, carbonatos y polifosfatos.

Ejemplos específicos incluyen aluminosilicatos cristalinos y amorfos que tienen propiedades de intercambio iónico, tales como zeolitas, por ejemplo zeolita A, X, B, P, MAP y HS en su forma sódica y en formas en las que el sodio ha sido intercambiado parcialmente por otros cationes tales como Li, K, Ca, Mg o amonio.

- 5 Silicatos adecuados son, por ejemplo, silicatos amorfos y cristalinos tales como disilicatos amorfos, metasilicato de sodio, disilicatos cristalinos y filosilicatos, por ejemplo el filosilicato SKS-6 (Clariant AG). Los silicatos pueden usarse en forma de sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio. Se da preferencia a usar silicatos de sodio, silicatos de litio y silicatos de magnesio.

- 10 Carbonatos e hidrocbonatos adecuados como formadores inorgánicos pueden usarse igualmente en forma de sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo y amonio. Se da preferencia a carbonatos y a hidrocbonatos de sodio, litio y magnesio; se da particular preferencia al carbonato de sodio y/o al hidrocbonato de sodio. Un fosfato especialmente adecuado es difosfato pentasódico. Los formadores inorgánicos pueden estar presentes en los detergentes en cantidades desde 5 a 60% en peso. Pueden incorporarse al detergente, solos o en combinaciones cualesquiera, unos con otros. En detergentes pulverulentos y granulados, se adicionan en cantidades desde 10 hasta 60% en peso, preferiblemente desde 20 hasta 50% en peso. En detergentes líquidos estructurados, los
15 formadores inorgánicos se usan en cantidades de hasta 40% en peso, preferiblemente hasta 20% en peso. En este caso, se suspenden en los constituyentes de formulación líquida.

Además de los formadores inorgánicos, las composiciones detergentes comprenden uno o más formadores orgánicos.

Los co-formadores orgánicos adecuados son en particular:

- 20 - ácidos carboxílicos de bajo peso molecular tales como ácido cítrico, ácido cítrico modificado de modo hidrófugo, por ejemplo ácido agárico, ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido imidodisuccínico, ácido oxidisuccínico, ácido propantricarboxílico, ácido butantetracarboxílico, ácido ciclopentantetracarboxílico, ácidos alquil-y alqueniilsuccínico y ácidos aminopolicarboxílicos, por ejemplo ácido nitrilotriacético, ácido β -alaninadiacético, ácido etilendiamintetraacético, ácido serindiacético, ácido isoserin-
25 diacético, ácido N-(2-hidroxietil)iminodiacético, ácido etilendiamindisuccínico y ácido metil- y etilglicinadiacético.
- Ácidos carboxílicos oligoméricos y poliméricos tales como homopolímeros de ácido acrílico y ácido aspártico, ácidos oligomaleicos, copolímeros de ácido maleico con ácido acrílico, ácido metacrílico u olefinas de C₂-C₂₂, por ejemplo isobuteno o α -olefinas de cadena larga, éteres vinil-alquílicos de C₁-C₈, acetato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres (met)acrílicos de alcoholes de C₁-C₈ y estireno. Se da preferencia a los homopolímeros de ácido
30 acrílico y copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico. Los ácidos carboxílicos oligoméricos y poliméricos se usan en forma ácida como las sales de sodio.

- Los co-formadores orgánicos se hallan en las composiciones de detergentes pulverulentos y granulados, y también en las composiciones de detergentes líquidos estructurados en cantidades que van de 0.1 a 15% en peso, preferiblemente de 0.25 a 8% en peso. En composiciones líquidas de detergentes, se encuentran presentes en
35 cantidades desde 0.1 a 20% en peso y preferiblemente desde 0.25 a 10% en peso.

Las composiciones de detergente pulverulentas y granuladas también pueden comprender un sistema de blanqueamiento que consiste en al menos un blanqueador, opcionalmente en combinación con un activador de blanqueamiento y/o un catalizador de blanqueamiento.

- 40 Blanqueadores adecuados son, por ejemplo, productos de adición de peróxido de hidrógeno a sales inorgánicas, tales como perborato de sodio monohidrato, perborato de sodio Petra hidrato carbonato de sodio perhidrato, y también era ácidos inorgánicos y orgánicos en forma de sus sales de metal alcalino o de magnesio, o en algunos casos en forma de ácidos libres. Ejemplos de ácidos percarboxílicos orgánicos adecuados y sales de los mismos son monoperftalato de magnesio, ácido ftalimidopercaprílico y perácido dodecan-1,10-dioico. Un ejemplo de una sal de perácido inorgánico es peroxomonosulfato de potasio (Oxon).

- 45 Si se usan para blanqueadores, estos están presentes en las formulaciones en cantidades desde 5 hasta 30% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 25% en peso.

- Activadores de blanqueamiento adecuados son, por ejemplo: acilaminas tales como N,N,N',N'-tetraacetiletildiamina (TAED), tetraacetilglicolurilo, N,N'-diacetil-N,N'-dimetilurea y 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina; las camas aciladas tales como acetilcaprolactama, octanoilcaprolactama y benzoilcaprolactama; ésteres fenólicos sustituidos de ácidos carboxílicos, tales como acetoxibencensulfonato de sodio, octanoiloxibencensulfonato de sodio y p-nonanoiloxibencensulfonato de sodio; acetonitrilemetilsulfato e hidrosulfato de N-metilmorfolinio; azúcares acilados tal como pentaacetilglucosa; derivados de antranilo tal como 2-metil-antranilo y 2-fenil-antranilo; ésteres enólicos tal como acetato de isopropenilo; ésteres de oxima, tal como oxima de o-acetilacetona; anhídridos carboxílicos como anhídrido ftálico y anhídrido acético.

ES 2 602 742 T3

Se da preferencia a usar tetraacetiletildiamina, nonanoiloxibencensulfonato de sodio y acetonitrilemetilsulfato e hidrosulfato de N-metilmorfolinio como activadores de blanqueamiento.

5 Si los activadores de blanqueamiento se usan en detergentes, éstos están presentes en cantidades desde 0.1 a 15% en peso, preferiblemente en cantidades desde 1 a 8% en peso, más preferiblemente en cantidades desde 1.5 a 6% en peso.

Catalizadores adecuados de blanqueamiento son iminas y sulfoniminas cuaternizadas y complejos de manganeso y cobalto. Si se usan catalizadores de blanqueamiento en las formulaciones detergentes, estos están presentes en cantidades de hasta 1.5% en peso, preferiblemente hasta 0.5% en peso; en el caso de los complejos de manganeso muy activos, en cantidades de hasta 0.1% en peso.

10 La composición detergente comprende preferiblemente un sistema enzimático. Este normalmente comprende proteasas, lipasas, amilasas o celulasas. El sistema de enzima puede restringirse a una sola enzima o incluir una combinación de diferentes enzimas. De las enzimas comerciales, generalmente se adicionan a los detergentes cantidades desde 0.1 a 1.5% en peso, preferiblemente desde 0.2 a 1 % en peso, de las enzimas formuladas. Proteasas adecuadas son, por ejemplo, Savinase y Esperase (fabricante Novo Nordisk); una lipasa adecuada es, por ejemplo, Lipolase (fabricante Novo Nordisk); una celulasa adecuada es, por ejemplo, Celluzym (fabricante igualmente Novo Nordisk).

20 La composición detergente también comprende preferiblemente polímeros de liberación de mugre y/o inhibidores de adquisición de color gris. Estos son, por ejemplo, poliésteres compuestos de poli(óxidos de etileno) tapados en un extremo por alcoholes di- y/o polihídricos, en particular etilenglicol y/o propilenglicol (componente de alcohol) y ácidos dicarboxílicos aromáticos o ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos (componente de ácido).

Otros polímeros adecuados para liberación de mugre son polímeros de injerto anfífilos y copolímeros de ésteres vinílicos y/o acrílicos, en o con poli(óxidos de alqueno) y celulosas modificadas, por ejemplo metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y carboximetilcelulosa.

25 Los polímeros de liberación de mugre utilizados con preferencia son polímeros injertados de acetato de vinilo en poli(óxido de etileno) de peso molecular promedio M_w desde 2500 a 8000 en una proporción de peso desde 1.2:1 a 3:1, y también tereftalato de polietileno/tereftalatos de polioxietileno comerciales de peso molecular promedio M_w desde 3000 a 25 000, compuestos de polioxietileno de peso molecular promedio M_w desde 750 a 5000 con ácido tereftálico y óxido de etileno y una proporción molar de tereftalato de polietileno a tereftalato de polioxietileno desde 8:1 a 1:1 y policondensados en bloque que contienen bloques de (a) unidades de éster de polialqueno glicoles de peso molecular promedio M_w desde 500 a 7500 y ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o ácidos monohidroxi monocarboxílicos, y (b) unidades de éster de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alcoholes polihídricos. Estos polímeros en bloque anfífilos tienen pesos moleculares promedio M_w desde 1500 a 25 000.

35 Inhibidores de adquisición de color gris y polímeros de liberación de mugre se encuentran presentes en las formulaciones detergentes en cantidades desde 0 hasta 2.5% en peso, preferiblemente desde 0.2 hasta 1.5% en peso, más preferiblemente desde 0.3 hasta 1.2% en peso.

La invención proporciona además una composición detergente sólida que comprende

a) desde 0.05 a 5% en peso, preferiblemente desde 0.1 a 2% en peso, de la composición de polímero de acuerdo con la invención;

b) desde 0.5 a 40% en peso de al menos un tensioactivo no iónico, aniónico y/o catiónico;

40 c) desde 0.5 a 50% en peso de al menos un formador inorgánico;

d) desde 0 a 10% en peso de al menos un co-formador orgánico;

45 e) desde 0 a 60% en peso de otros ingredientes habituales tales como extensores, enzimas, perfume, agentes formadores de complejos, inhibidores de corrosión, blanqueadores, activadores de blanqueamiento, catálisis de blanqueamiento, otros inhibidores de transferencia de tinte, inhibidores de adquisición de color gris, poliésteres para liberación de mugre, aditivos para protección de fibras y de color, siliconas, tintes, bactericidas, mejoradores de solución y/o desintegrantes;

y la suma de los componentes a) hasta e) es de 100% en peso.

La invención proporciona además una formulación detergente líquida que comprende

50 a) desde 0.05 a 5% en peso, preferiblemente desde 0.1 a 2% en peso, de la composición de polímero de acuerdo con la invención;

b) desde 0.5 a 40% en peso de al menos un tensioactivo no iónico, aniónico y/o catiónico;

c) desde 0 a 20% en peso de al menos un formador inorgánico;

d) desde 0 a 10% en peso de al menos un co-formador orgánico;

5 e) desde 0 a 60% en peso de otros ingredientes habituales, tales como carbonato de sodio, enzimas, perfume, agentes formadores de complejos, inhibidores de corrosión, blanqueadores, activadores de blanqueamiento, catalizadores de que blanqueamiento, otros inhibidores de transferencia de tinte, inhibidores de adquisición de color gris, poliésteres para liberación de mugre, aditivos para protección de fibras y de color, siliconas, tintes, bactericidas, solubilizantes, hidrotropos, espesantes y/o alcanolaminas; y

10 f) desde 0 a 99.45% en peso de agua, y/o alcoholes polihídricos, hidrosolubles, tales como monopropilenglicol, dipropilenglicol y glicerina, y también mezclas de los mismos.

Una descripción detallada de los ingredientes del detergente puede encontrarse, un ejemplo, en los documentos WO 99/06524 o WO 99/04313, y en Liquid Detergents, Editor: Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser.; Vol. 67, Marcel Dekker, Nueva York, 1997, p. 272-304.

15 Adicionalmente, la composición de polímero de acuerdo con la invención es adecuada para las siguientes aplicaciones: como abrillantadores en composiciones de limpieza, asistentes en la producción de textiles, asistentes en formulaciones cosméticas, adyuvantes en formulaciones agroquímica, aditivos en tratamiento de agua, asistentes en agentes de procesamiento de metal y lubricantes de enfriamiento, y también como inhibidores de hidrato de gas y en otros campos de aplicación en el sector de petróleo.

Los ejemplos que siguen sirven para ilustrar la invención.

20 I) Ejemplos de polimerización

Ejemplo 1

La proporción en peso de ácido acrílico a anhídrido maleico es de 70:30. Un reactor de 2 L se carga con 214.00 g de agua desionizada y se colocan 117.60 g de anhídrido maleico bajo nitrógeno y se calienta a una temperatura interior de 60 °C mientras se agita. Cuando se alcanza una temperatura interna de 60°, se adicionan 172.80 g de una solución de soda cáustica al 50% en el transcurso de 2 horas, lo que permite que la temperatura interna del recipiente se eleve a 100 °C. Después de completarse la adición de soda cáustica, se cargan linealmente 325.00 g de ácido acrílico, y 261.60 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio (59%) a una velocidad tal que la adición se completa en cuatro horas. Simultáneamente se encargan linealmente 398.34 g de iniciador de peróxido de hidrógeno acuoso (4.4%) en el recipiente de tal modo que la adición se completa en cinco horas. La post-polimerización comienza a 100 °C por una hora. El recipiente se enfría luego a 80 °C y se cargan luego 300.00 g de hidróxido de sodio al 50% en el recipiente agitando continuamente por una hora. No se permite que la temperatura interna exceda 100 °C durante este paso. La solución resultante luego se enfría, se drena y se evalúa su apariencia, pH, valor de K, M_n , M_w , % de sólidos y % de monómeros residuales.

Características de la dispersión	Unidad	Medición o evaluación
Apariencia	clara, solución ligeramente amarilla;	solubilidad: hidrosoluble
Contenido de sólidos ^{a)}	(% en peso)	40.5
pH		6.5
Valor de K ^{b)}		40.5
M_w ^{c)}	(g/mol)	20400
M_n ^{c)}	(g/mol)	4660

^{a)} ISO 3251, (0.25 g, 150°C, 2h)

^{a)} determinado mediante el método de Fikentscher en una solución en NMP al 1 %

^{b)} determinado mediante cromatografía de permeación en gel

35 Ejemplo 2

El procedimiento del ejemplo 1 se repitió con las siguientes diferencias:

40 La proporción en peso de ácido acrílico a anhídrido maleico es de 90:10. La cantidad de agua y de anhídrido maleico que se cargan previamente es de 214.4 g y 39.2 g, respectivamente. La cantidad de hidróxido de sodio es de 57.6 g (50%). La cantidad de ácido acrílico es de 417.8 g. La cantidad de iniciador y agente de transferencia de cadena cambia a 338.20 g y 386.40 g de soluciones acuosas de hipofosfito de sodio (59%) y peróxido de hidrógeno (4.4%), respectivamente. Finalmente el polímero de la solución fue neutralizado con 463.00 g adicionales de hidróxido de sodio (50%). La solución resultante también se evalúa para su apariencia, pH, valor de K, M_n , M_w , % de sólidos.

Características de la dispersión	Unidad	Medición o evaluación
Apariencia	clara, solución ligeramente amarilla;	solubilidad: hidrosoluble
Contenido de sólidos ^{a)}	(% en peso)	40.6
pH		7.0
Valor de K ^{b)}		19.2
M _w ^{c)}	(g/mol)	3510
M _n ^{c)}	(g/mol)	1770

^{a)} ISO 3251, (0.25 g, 150°C, 2h)

^{b)} determinado mediante el método de Fikentscher en una solución en agua desionizada al 1 %

^{c)} determinado mediante cromatografía de permeación en gel

Ejemplo 3

El procedimiento del ejemplo 1 fue repetido con las siguientes diferencias:

5 la proporción de peso de ácido acrílico a anhídrido maleico es de 70:30. La cantidad de agua y anhídrido maleico que se cargan previamente es de 214.4 g y 117.60 g, respectivamente. La cantidad de hidróxido de sodio es de 141.70 g (50%). La cantidad de ácido acrílico es de 325.00 g. La cantidad de agente de transferencia de cadena y de iniciador cambia a 102.28 g y 386.40 g de soluciones acuosas de hipofosfito de sodio (59%) y peróxido de hidrógeno (3.6%), respectivamente. Finalmente, el polímero de solución fue neutralizado con 463.00 g adicionales de hidróxido de sodio (50%). la solución resultante también se evalúa para su apariencia, pH, valor de K, M_n, M_w, % de sólidos.

10

Características de la dispersión	Unidad	Medición o evaluación
Apariencia	clara, solución ligeramente amarilla;	solubilidad: hidrosoluble
Contenido de sólidos ^{a)}	(% en peso)	41.3
pH		6.2
Valor de K ^{b)}		15.9
M _w ^{c)}	(g/mol)	2170
M _n ^{c)}	(g/mol)	873
Ácido acrílico	(ppm)	0
Ácido maleico	(% en peso)	< 0.05
Peróxido de hidrógeno	(ppm)	50

^{a)} ISO 3251, (0.25 g, 150°C, 2h)

^{b)} determinado mediante el método de Fikentscher en una solución en agua desionizada al 1 %

^{c)} determinado mediante cromatografía de permeación en gel

Ejemplo 4

La proporción en peso de ácido acrílico a anhídrido maleico es de 40:60.

15 Un reactor de 2 L se carga con 91.60 g de agua desionizada, 0.1 g de una solución acuosa de sulfato de hierro (II) heptahidrato (5%) y se colocan 246.40 g de anhídrido maleico bajo nitrógeno y se calienta a una temperatura interna de 60°C mientras se agita. Cuando se alcanza una temperatura interna de 60 °C, se adicionan 341.90 g de una solución al 50% de soda cáustica en el transcurso de dos horas, permitiendo que la temperatura interna del recipiente se incremente hasta 100 °C. Después de completar la adición de soda cáustica, se cargan linealmente 398.15 g de una solución acuosa de ácido acrílico, y 80.00 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio (30.4%)

20 a una velocidad tal que la adición se complete en seis horas. Simultáneamente se cargan linealmente 116.50 g de iniciador de peróxido de hidrógeno acuoso (25.0%) en el recipiente de modo que la adición se complete en siete horas. La post-polimerización comienza a 100 °C por dos horas. El recipiente se enfría luego a 80 °C adicionando 170.00 g de agua desionizada. Luego se cargan 135.00 g de hidróxido de sodio al 50% al recipiente mientras se agita continuamente por una hora. No se permite que la temperatura interna exceda 100 °C durante este paso.

25 Luego, la solución resultante se enfría, se drena y se evalúa en su apariencia, pH, valor de K, M_n, M_w, % de sólidos y % de monómeros residuales.

Características de la dispersión	Unidad	Medición o evaluación
Apariencia	Clara, solución incolora;	solubilidad: hidrosoluble
Contenido de sólidos ^{a)}	(% en peso)	42.7
pH		6.2
Valor de K ^{b)}		18.2
M _w ^{c)}	(g/mol)	3880
M _n ^{c)}	(g/mol)	1710

^{a)} ISO 3251, (0.25 g, 150°C, 2h)

^{b)} determinado mediante el método de Fikentscher en una solución en agua desionizada al 1 %

Características de la dispersión c) determinado mediante cromatografía de permeación en gel	Unidad	Medición o evaluación
--	--------	-----------------------

II) Ejemplos de aplicación

A) Determinación de inhibición de incrustación

5 Una medida de la cantidad de sales que endurecen el agua, las cuales se depositan en la tela textil durante el lavado es el peso de la ceniza que permanecen después de incinerar la de la lavada. Los polímeros adicionados a las formulaciones detergentes sirven para minimizar tal incrustación. Los porcentajes de ceniza listados en la tabla 1 de más adelante se basan en el peso de la tela seca de prueba antes de lavarse y se determinaron mediante el método usual de incineración en un horno mufla a 700 °C.

La incrustación fue examinada en las siguientes condiciones de prueba:

10 Aparato: Launder-O-meter (Atlas, Chicago, U.S.A.)

Número de lavadas: 15

Líquido de lavado: 500 ml

Dureza del agua: 4 mmol/L (Ca:Mg:HCO₃ = 4:1:8)

Duración de lavado: 30 minutos a 40°C

15 Concentración del detergente: 5 g/l

Tela de prueba: 10 g de EMPA 211 y 10 g de wfk 12A

La formulación detergente utilizada fue tal como sigue:

12.0% de sulfonato de alquil(de C₁₂)benceno de sodio (solución acuosa al 50%)

3.0% de producto de adición de 7 moles de óxido de etileno con 1 mol de oxoalcohol de C₁/C₁₅

20 20% de zeolita A convencional

2.5 o 5% de (co)polímero (de acuerdo con la invención o comparativo; véase tabla 1)

10% de metasilicato de sodio x 5 H₂O

15% de carbonato de sodio

1 % de carboximetilcelulosa

25 ad 100% sulfato de sodio anhidro

Tabla 1: (copolímero al 5%)

Ejemplo No.	Polímero	Ceniza de EMPA 211 [%]	Ceniza de wfk 12A [%]
C1 (comparativo)	sin	5.82	8.63
C2 (comparativo)	Sal de Na de poli(ácido acrílico), M _w 1200*)	3.08	4.22
A1	del ejemplo 1	1.61	2.73
A2	del ejemplo 2	1.89	3.58
A3	del ejemplo 3	1.62	2.75
A4	del ejemplo 4	1.70	3.18

*) producido en ausencia de ácido hipofosforoso y/o una sal del mismo

Los polímeros de la invención son claramente superiores al polímero convencional en su capacidad para proporcionar buena inhibición de incrustaciones.

30 B) Investigación de la acción inhibitoria de adquisición de color gris

ES 2 602 742 T3

5 La acción inhibitoria de adquisición de color gris de los polímeros fue ensayada tal como sigue: ensayo por resecado. La tela (wfk 20A, wfk 30A, EMPA 406 y algodón) fue sometida, conjuntamente con tela sucia estándar (EMPA 101/SBL y arcilla estándar de BASF SBL), a una serie de 3 lavadas. La tela ensuciada se reemplazó después de cada lavada, la tela de prueba se volvía más sucia después de cada lavada. El grado de adquisición de color gris era el grado de blancura de la tela de prueba blanca antes y después de lavado. El grado de blancura de la tela de prueba después de la tercera lavada se usó para determinar el grado de ensuciamiento. El grado de blancura se determinó por medición fotométrica de la reflectancia usando un fotómetro Elrepho 2000 (Datacolor) a una longitud de onda de 460 nm (estándar blanco primario de bario de conformidad con DIN 5033). Los valores se verificaron repitiendo el experimento una cantidad de veces y determinando el valor promedio. El detergente de prueba usado en los experimentos fue el mismo que en A) conteniendo sólo 2.5% del polímero respectivo de acuerdo con la invención.

Ejemplo No.	Polímero	wfk 20A R [%]	wfk 30A R [%]	EMPA406 R [%]	suma (wfk 20A, 30A, EMPA406) R [%]
C1 (comparativo)	sin	76,9	76,4	73,6	226,9
B1	del ejemplo 1	78,7	79,3	75,0	233,0
B2	del ejemplo 2	78,2	78,8	75,8	232,8
B3	del ejemplo 3	79,0	76,9	75,9	231,7

Ejemplo No.	Polímero	Suma algodón ^{+) R [%]}	suma total R [%]
C1 (comparativo)	sin	386,0	612,9
B1	del ejemplo 1	389,2	622,2
B2	del ejemplo 2	388,3	621,1
B3	del ejemplo 3	391,0	622,7

^{+) wfk 10A, 12A, 20A, 30A, 80A, EMPA 221, camiseta}

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un polímero mediante polimerización por radicales libres de
- a) al menos un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado y/o una sal del mismo que consiste en ácido acrílico y/o una sal del mismo,
- 5 b) al menos un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado y/o un anhídrido y/o una sal del mismo, y el monómero b) se selecciona exclusivamente de ácido maleico, anhídrido maleico y sales de ácido maleico,
- en presencia de c) ácido hipofosforoso y/o una sal del mismo,
- en cuyo caso la proporción en peso del componente a) al componente b) se encuentra en un intervalo desde 90:10 a 50:50,
- 10 el cual comprende
- proporcionar en una zona de polimerización una carga inicial que contiene al menos una parte de componente de monómero b) y
- adicionar una alimentación de monómero que contiene al menos una parte de componente de monómero a) a la zona de polimerización, y la carga inicial en la zona de polimerización se calienta a la temperatura de polimerización
- 15 y luego el resto de la mezcla de polimerización se introduce por una o más alimentaciones separadas espacialmente a la zona de polimerización; durante la adición de la alimentación de monómero al menos una parte del ácido hipofosforoso o una sal del mismo se adiciona a la zona de polimerización y se emplean un iniciador de polimerización que comprende peróxido de hidrógeno o consiste en peróxido de hidrógeno.
2. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, en el cual la cantidad de componente c) en la carga inicial no excede 50% en peso, preferiblemente no excede 25% en peso, más preferiblemente no excede 10% en peso, con base en la cantidad total de componente c) empleado.
- 20 3. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1 o 2, en el cual no se emplea componente c) en la carga inicial.
4. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la cantidad de componente c) se encuentra en el intervalo de 0.1 a 30 partes en peso, preferiblemente de 0.2 a 25 partes en peso, en particular 0.5 a 20 partes en peso, con base en el peso total del monómero.
- 25 5. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la cantidad de componente b) en la carga inicial es de al menos 50% en peso, preferiblemente de al menos 75% en peso, más preferiblemente de al menos 90% en peso, con base en la cantidad total de componente b) empleada.
- 30 6. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual esencialmente la cantidad total de componente b) se emplea en la carga inicial.
7. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual no se emplea iniciador de polimerización en la carga inicial.
8. Una composición de polímero obtenida mediante un procedimiento tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 35 9. Una composición detergente que comprende una composición de copolímero obtenida mediante un procedimiento tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
10. El uso de una composición de polímero obtenida mediante un procedimiento tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en calidad de aditivo de detergente, dispersante para detergentes de lavado de ropa, inhibidor de formación de costra para detergentes de lavado de ropa o secuestrante para detergentes de lavado de ropa.
- 40