

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 710**

51 Int. Cl.:

C08F 120/06 (2006.01)
C08F 283/06 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C08F 2/24 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2014 PCT/EP2014/064083**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15000969**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2014 E 14734819 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3016984**

54 Título: **Uso de una composición polimérica en forma de gel obtenida mediante polimerización de un monómero que contiene grupos ácidos en presencia de un compuesto de poliéter en formulaciones para el lavado a máquina de vajillas**

30 Prioridad:

03.07.2013 EP 13174938

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

24.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEBER, HEIKE;
FUCHS, YANNICK;
WITTELER, HELMUT;
BÖHN, ROLAND y
RIEGER, RALPH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 717 710 T3

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

DESCRIPCIÓN

Uso de una composición polimérica en forma de gel obtenida mediante polimerización de un monómero que contiene grupos ácidos en presencia de un compuesto de poliéter en formulaciones para el lavado a máquina de vajillas

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere al uso de una composición polimérica en forma de gel, para cuya preparación se somete un ácido α,β -etilénicamente insaturado a una polimerización por radicales libres en presencia de al menos un componente de poliéter, en formulaciones para el lavado a máquina de vajillas (automatic dish washing, ADW).

Estado de la técnica

10 Los procedimientos de lavado a máquina de vajillas en la casa o en la industria y el comercio comprenden varias etapas sucesivas, donde la primera comprende retirar de modo mecánico residuos de comida adheridos; la segunda representa la propia operación de lavado con ayuda de una máquina lavavajillas y la tercera, por regla general, se compone de una etapa de enjuague, después de la cual sigue el secado de la vajilla lavada. Estas operaciones se realizan de un modo más o menos automatizado, donde como unidad central se emplea una máquina lavavajillas en la cual se realiza al menos la etapa de lavado y, por regla general, también la siguiente etapa de enjuague y/o la etapa de secado.

En las máquinas lavavajillas para el sector del hogar, el lavado de la vajilla sucia se efectúa por regla general en una cámara individual, en cuyo caso las etapas de tratamiento previamente mencionadas transcurren sucesivamente, controladas por medio de un programa. El agua fresca llega a través de una unidad de descalcificación hacia el pozo de la bomba y es rociada por medio de brazos aspersores sobre el producto que va a lavarse. Las sustancias hidrosolubles retiradas mediante enjuague son retiradas mediante filtración. Durante una segunda operación de enjuague, por regla general, se adiciona álcali de limpieza al agua de enjuague, se calienta la temperatura establecida y se distribuye sobre el producto que va a enjuagarse. Durante la última operación de enjuague, al líquido de tratamiento se adiciona un producto para enjuague el cual reduce la tensión superficial por lo cual el líquido de tratamiento se escurre más fácilmente del objeto lavado. Después de la última operación de enjuague se seca la superficie. Los componentes empleados en la operación de enjuague, tal como productos de tratamiento de agua, productos de limpieza, productos para enjuague, etc., pueden emplearse en forma de componentes individuales o en formulaciones multicomponentes. Tales productos de limpieza multifuncionales contienen tensioactivos para el enjuague final y un polímero para la descalcificación del agua. Luego, en la máquina lavavajillas no tiene que ponerse un producto de enjuague y una sal para la descalcificación por separado.

Las máquinas lavavajillas industriales se componen teóricamente de tanques estacionarios de baño desde los cuales se aplica a través de una boquilla o se rocía sobre la vajilla una solución de limpieza esencialmente acuosa; la vajilla se mueve pasando por estos baños sobre una banda transportadora, de modo que la solución usada regresa de vuelta al tanque de baños. En tal caso el agua entra en el último tanque de baño, fluye a través de los rebosaderos en forma de cascada a través de todos los otros tanques y deja la máquina a través del rebosadero del primer tanque. La aplicación de una solución de limpieza por lo general altamente alcalina tiene lugar, por lo general, con ayuda de boquillas provistas para esto o de un equipo aspersor especial que se encuentra dispuesto normalmente en la zona media de la máquina.

En las formulaciones para la limpieza automática de vajillas frecuentemente se emplean poliéteres o tensioactivos conjuntamente con poliacrílico, en cuyo caso al poliacrílico corresponde el papel de un inhibidor de incrustaciones o de agente dispersor. Existe el problema de que el poliéter y los tensioactivos frecuentemente no son compatibles o son compatibles sólo de manera condicionada con poliacrílico en forma líquida, de modo que al mezclar se produce una separación de fases o sedimentaciones lo cual restringe mucho las posibilidades de empleo de al menos uno de los componentes. En particular, hasta ahora no se ha logrado preparar formulaciones transparentes en forma de gel que contengan tensioactivos con contenido de poliéteres o de grupos poliéter en combinación con polímeros con contenido de grupos ácidos y especialmente con poliacrílico. Sin embargo, el consumidor prefiere formulaciones en forma de gel debido tanto a sus propiedades de aplicación industrial, como también por razones estéticas.

Para muchas aplicaciones actuales en las composiciones poliméricas que forman el que forman película tienen que cumplir un perfil complejo de requisitos.

Por la literatura se conocen numerosos procedimientos para la preparación de geles a partir de poliacrílico. Sin embargo, la mayoría de las veces estos geles no son solubles en agua ya que se basan en poliacrílico reticulado. Si bien otros geles son hidrosolubles, no obstante, se basan en copolímeros del ácido acrílico con monómeros hidrófugos y, por eso, son menos eficientes en calidad de inhibidores de incrustación o agentes de dispersión que el poliacrílico puro. Otros geles se basan en poliacrílico de alto peso molecular, lo cual, no obstante, igualmente no es ventajoso para la aplicación como inhibidor de incrustación o agente de dispersión intensifica además los problemas durante el tratamiento.

En la publicación EP 0 971 997 B1 se describe una formulación líquida de producto de limpieza que contiene un tensioactivo no iónico y un polímero aniónico. El polímero presenta un peso molecular de más de 100 000 g/mol. La formulación es una solución acuosa al 25 %, aproximadamente. No se describen formulaciones en forma de gel para el lavado a máquina de vajillas.

5 La publicación EP 0 499 068 A1 describe productos de reacción a partir de alcoxilatos y monómeros vinílicos, en cuyo caso estos portan al menos parcialmente grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos OH de los alcoxilatos en una condensación. Para la preparación de estos productos de reacción se polimerizan los monómeros vinílicos en presencia de los alcoxilatos y el producto de la polimerización se somete a continuación a una condensación; o bien, primero se polimerizan los monómeros vinílicos y, a continuación, el producto de la polimerización se somete a una condensación con los alcoxilatos. En el caso que se empleen ácido acrílico como monómero vinílico, el producto de reacción es, en cualquier caso, por lo tanto, un éster del poliácido acrílico. En los ejemplos de realización, como alcoxilatos se emplean exclusivamente copolímeros de bloques de EO-PO con un alto contenido de PO y politetrahydrofurano. Los polímeros descritos sirven como disociadores de emulsión para la rápida deshidratación de petróleos crudos. No se describe un empleo en formulaciones en forma de gel para el lavado a máquina de vajillas.

Un procedimiento similar se describe en la publicación DE 4326772 A1. Aquí se usa adicionalmente tolueno o xileno en calidad de disolvente. El uso de disolventes aromáticos no es deseable para productos que deban emplearse en bienes de consumo ya que la eliminación total del disolvente es muy cara en términos de tiempo y de energía. Los productos de reacción son líquidos que se describen como poliácidos acrílicos esterificados. La formación de ésteres va en contra de la acción del polímero, por ejemplo, en calidad de inhibidor de incrustación y no se desea en aplicaciones en las cuales se requiere el empleo de poliácido acrílico tan puro como sea posible. En este documento tampoco se describe un empleo de los polímeros en formulaciones en forma de gel para el lavado a máquina de vajillas.

20 X. Li et al. describen en el Journal of Solid State Electrochemistry (2011), 15(6), 1271-1277 y J. H. Wu et al. describen en Advanced Materials, 2007, 19, 4006-4011, procedimientos de preparación para geles de poliácido acrílico-polietilenglicol para el empleo en celdas solares sensibilizadas con colorantes.

25 En la publicación WO 2008/139151 A1 se describe un procedimiento en el cual se mezclan polietilenglicol con ácido acrílico, acrilato de isobornilo y otros componentes y se curan mediante radiación UV para obtener un gel sólido. Debido a la composición, para el experto en la materia es evidente que el gel no es hidrosoluble. Los geles sirven como indicador de que previamente no se había usado un portador de datos, por ejemplo, un disco compacto legible en ordenador.

30 En la publicación WO 2010/026178 A2, en la página 62 en el ejemplo 19, se describe una polimerización por precipitación en la cual se polimeriza ácido acrílico en presencia de un tensioactivo. Para este procedimiento se requiere el manejo de una gran cantidad de disolventes orgánicos con respecto a relativamente poco ácido acrílico y tensioactivo. Además, el producto de reacción contiene, incorporado al polímero, una gran cantidad de vinilpirrolidona y metacrilato de alquilo-PEG, lo cual hace inadecuado el producto de reacción como inhibidor de incrustación. Una vez más, no se describe el empleo de los geles obtenidos para el lavado a máquina de vajillas.

35 F. E. Bailey et al. describen en Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, 1960, Vol. 1, número 2, p. 202-205 y la bibliografía allí citada la formación de complejos moleculares de asociación de polímeros de óxido de etileno que presentan un peso molecular muy alto con ácidos poliméricos como poliácido acrílico en soluciones acuosas. Dependiendo del disolvente empleado, el valor de pH y la concentración de los polímeros se produce la precipitación de los complejos o la permanencia de estos en solución. Para la preparación de geles sólidos se requiere disolver los componentes en disolventes, luego mezclar y volver a retirar el disolvente lo cual se asocia con etapas procedimentales adicionales que hacen poco económico un procedimiento de este tipo para el uso práctico. No se divulga un uso de los geles para el lavado a máquina de vajillas.

40 Lev Bromberg describe en el Journal of Physical Chemistry B (1998), 102, 11, 1956-1963, un material con formación termo-reversible de gel para cuya preparación se polimeriza ácido acrílico en presencia de un copolímero en bloques de PEO-PPO-PEO. La reacción se efectúa en ausencia de disolventes externos para lograr una alta fracción de ramificación y reticulación en los productos obtenidos. Estos no son hidrosolubles ni transparentes. Como posibles campos de empleo para estos polímeros se mencionan sólo de manera muy general la formación y el complemento nutricional (página 1956, columna izquierda, "Introduction").

45 La publicación WO 2004/099274 describe un procedimiento para la preparación de mezclas poliméricas mediante polimerización de monómeros de tipo ácido (met)acrílico en presencia de un compuesto con una estructura de polialquilenglicol. Las mezclas poliméricas contenidas deben contener fracciones de copolímeros injertados, en cuyo caso, incluso después de un largo almacenamiento, los componentes de polialquilenglicol y ácido (met)acrílico permanecen homogéneos en la mezcla. La polimerización se efectúa obligatoriamente en presencia de agua con un alto contenido de agua en la carga inicial para iniciar la reacción. Las mezclas poliméricas obtenidas según el procedimiento son adecuadas para diversas aplicaciones detergentes, especialmente para impedir un nuevo ensuciamiento.

5 La publicación EP 0 639 592 A1 describe copolímeros injertados que pueden obtenerse mediante polimerización de una composición polimérica que contiene ácido (met)acrílico en presencia de un compuesto de poliéter con más de 80 % de unidades de óxido de etileno. La polimerización se efectúa esencialmente sin disolventes y a temperaturas por encima de 100 °C. Para el logro de un alto grado de injerto se considera crítico que el contenido de disolvente de la mezcla de reacción no ascienda de ninguna manera a más de 5 % en peso. Los polímeros obtenidos sirven como mejoradores de detergente para detergentes líquidos o, eventualmente después de una reticulación posterior, como resinas absorbentes de agua.

10 La publicación WO 2005/012378 describe dispersiones acuosas de polímeros hidrosolubles de monómeros aniónicos y su uso. El ejemplo 4 (página 19, renglones 14-27) se refiere a la polimerización de ácido acrílico en presencia de estabilizantes; estos son polipropilenglicoles. Las dispersiones se emplean, entre otras, en productos de cuidado personal y en productos detergentes y de limpieza. No se describe un empleo en forma de gel para el lavado a máquina de vajillas.

15 La publicación US5384061 divulga el uso de una composición polimérica en forma de gel en formulaciones para el lavado a máquina de vajillas. La composición contiene un poliácido carboxílico que contiene 0,1 a 10 % en peso de un agente de reticulación que tiene al menos dos enlaces dobles α,β -etilénicamente insaturados.

La publicación EP0519603 también divulga el uso de una composición polimérica en forma de gel en formulaciones para el lavado a máquina de vajillas. La composición contiene un poliácido acrílico que ha sido polimerizado en presencia de un componente poliéter. Los ejemplos divulgan principalmente Carbopol 614, un poliácido acrílico que ha sido reticulado con un poliéter que tiene unidades de repetición de óxido de alquileno.

20 El objetivo fundamental de la presente invención ha sido proporcionar una composición polimérica en forma de gel para el uso en formulaciones para el lavado a máquina de vajillas, en cuyo caso se evitan las desventajas antes descritas del estado de la técnica.

25 De manera sorprendente se ha encontrado ahora que este objetivo se logra si en las formulaciones para el lavado a máquina de vajillas se usa una composición polimérica para cuya preparación se somete una composición de monómeros a base de al menos un ácido α,β -etilénicamente insaturado a una polimerización por radicales libres en presencia de un componente poliéter.

Resumen de la invención

Un primer objetivo de la invención es el uso de una composición polimérica en forma de gel que puede obtenerse mediante un procedimiento en el cual se proporciona

30 a) una composición de monómeros M) que se compone de

A) al menos un ácido α,β -etilénicamente insaturado y

B) 0 a 0,1 % en peso, con respecto al peso total de la composición de monómeros M), de monómeros con efecto reticulante que contienen dos o más de dos enlaces dobles α,β -etilénicamente insaturados polimerizables por molécula,

35 b) la composición de monómeros M) preparada en la etapa a) se somete a una polimerización por radicales libres en presencia de al menos un componente poliéter PE) que se selecciona entre poliéteroles con un peso molecular promedio de número de al menos 200 g/mol y sus mono- y di-(alquiléteres de C₁-C₆), tensioactivos que contienen grupos poliéter y mezclas de los mismos,

en formulaciones para el lavado a máquina de vajillas.

40 En una forma especial de realización el componente poliéter PE) comprende al menos un polieterol o un mono- o di-(éter alquílico éter de C₁-C₂) del mismo; o el componente poliéter PE) se compone de al menos un polieterol o de un mono- o di-(éter alquílico de C₁-C₂) del mismo que contiene, en calidad de unidades de óxido de alquileno, de modo preponderante o exclusivo, unidades de óxido de etileno.

45 Si el componente poliéter PE) comprende un polieterol con unidades de repetición de óxido de propileno o un mono- o di-(éter alquílico de C₁-C₆) de un polieterol con unidades de repetición de óxido de propileno, la fracción de las unidades de repetición de óxido de propileno, en promedio, preferiblemente de máximo 18 unidades por molécula.

50 Si el componente poliéter PE) comprende un polieterol con unidades de repetición de óxido de propileno o un mono- o di-(éter alquílico de C₁-C₆) de un polieterol con unidades de repetición de óxido de propileno, la fracción de estas unidades de repetición de óxido de propileno es, en promedio, preferentemente de máximo 17 unidades por molécula; de modo particularmente preferido de máximo 15 unidades por molécula; más especialmente de máximo 10 unidades por molécula.

En otra forma especial de realización, la polimerización por radicales libres en la etapa b) se efectúa en presencia de un disolvente LM) que se selecciona entre agua, alcoholes de C₁-C₆, polioles diferentes de PE), sus mono- y

di(éteres alquílicos) y mezclas de los mismos. En una realización especial para la preparación de geles transparentes el disolvente LM) se selecciona entre 1,2-propilenglicol, los dipropilenglicoles isoméricos y mezclas de los mismos.

5 En otra forma especial de realización, durante la polimerización en la etapa b) la mezcla de reacción y la composición polimérica obtenida en la etapa b) no se someten a una condensación con el retiro de un producto de reacción de bajo peso molecular y/o en presencia de un catalizador de condensación.

Otro objetivo de la invención es un procedimiento para el lavado a máquina de vajillas en el cual se pone en contacto la vajilla a lavar con una solución de tratamiento que contiene una formulación para el lavado de vajillas tal como se ha definido previamente y como se define a continuación.

10 Descripción de la invención

El uso según la invención de composiciones poliméricas en forma de gel en formulaciones para el lavado a máquina de vajilla presenta las siguientes ventajas:

15 - Las composiciones poliméricas usadas según la invención pueden prepararse en forma de geles transparentes. Son adecuados para formulaciones para el lavado a máquina de vajillas las cuales por su parte tienen forma de gel en una realización especial.

- Las composiciones poliméricas empleadas se distinguen tanto por una alta compatibilidad entre componentes de poliéter y poliácido acrílico, como también por una alta compatibilidad con otros tensioactivos.

20 - En la preparación de las composiciones poliméricas empleadas en las formulaciones usadas según la invención puede prescindirse en gran medida o totalmente del empleo de monómeros reticulantes. Las composiciones poliméricas obtenida de esta manera son ventajosamente hidrosolubles.

25 Las composiciones poliméricas según la invención se presentan en forma de geles en condiciones normales (20 °C). Formulaciones que presentan una viscosidad más alta que un líquido y que son principalmente autoportantes, es decir que mantienen una forma conferida a ellas sin una envoltura que establezca su forma, muestran una "consistencia en forma de gel". Sin embargo, a diferencia de las formulaciones sólidas, las formulaciones en forma de gel pueden deformarse fácilmente o transferirse a una forma fluida mediante calentamiento y/o aplicando fuerzas de cizallamiento. La viscosidad de las composiciones poliméricas en forma de gel se encuentra preferentemente a 20 °C en un intervalo de más de 600 hasta aproximadamente 10 000 000 mPas, de modo particularmente preferido de 1000 a 1 000 000 mPas, principalmente de 2 000 a 500 000 mPas. La viscosidad a 20 °C, así como el cambio de viscosidad dependiendo de la temperatura de las muestras que van a investigarse, han sido investigadas por medio de un reómetro de rotación (DHR-1 de la compañía TA-Instruments con sistema Peltier, geometría placa/placa, Ø 40 mm, h = 1 mm) a temperaturas de 20 °C a 80 °C. Rampa de temperatura ($\gamma = 1\%$ con $M_{\min} = 100 \mu\text{Nm}$). Temperatura(s) de medición de 80 °C a 20 °C y de vuelta cada dos corridas (velocidad de enfriamiento/calentamiento 2 K/min). Tiempo de medición cada 30 minutos.

35 En el contexto de esta solicitud se designan compuestos que pueden derivarse de ácido acrílico y ácido metacrílico, parcialmente insertando la sílaba "(met)" en el compuesto derivado del ácido acrílico.

En el contexto de la presente invención, la expresión alquilo comprende grupos alquilo de cadena recta y ramificados. Estos incluyen, preferentemente, grupos alquilo de C₁-C₄₀; de manera preferible, grupos alquilo de C₁-C₃₀.

40 Grupos alquilo de cadena corta adecuados son, por ejemplo, grupos alquilo de C₁-C₆ de cadena recta o ramificados, preferiblemente grupos alquilo de C₁-C₄. Grupos alquilo de cadena larga adecuados son, por ejemplo, grupos alquilo de C₇-C₄₀ de cadena recta o ramificados, preferiblemente grupos alquilo de C₈-C₃₀. Preferiblemente, de manera preponderante, son residuos de alquilo lineales, tal como existen en ácidos grasos y alcoholes grasos naturales o sintéticos, así como oxoalcoholes; de manera preponderante son residuos lineales de alqueno tal como existen también en ácidos grasos y alcoholes grasos naturales o sintéticos, así como oxoalcoholes que pueden ser mono-, di- o poliinsaturados.

45 Grupos alquilo adecuados son principalmente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil- 2-metilpropilo, n-heptilo, 2-heptilo, 3-heptilo, 2-etilpentilo, 1-propilbutilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, araquinilo, behenilo, lignocerinilo, melisinilo, etc.

55 En el contexto de la presente invención, la expresión alqueno comprende grupos alquilo de cadena recta y ramificados. Grupos alqueno adecuados pueden presentar uno o varios enlaces dobles C-C. Estos incluyen, preferentemente, grupos alqueno de C₂-C₄₀, de modo particularmente preferido grupos alqueno de C₄-C₃₀. Grupos

alqueno de C_8-C_{30} de cadena larga adecuados comprenden, por ejemplo, n-octeno, n-noneno, n-deceno, n-undeceno, n-dodeceno, n-trideceno, n-tetradeceno, n-pentadeceno, n-hexadeceno, n-heptadeceno, n-octadeceno, n-nonadeceno, n-eicoseno, n-docoseno, n-tetracoseno, hexacoseno, triacoseno, etc.

5 La preparación de las composiciones poliméricas según la invención se efectúa mediante polimerización por radicales libres de la composición de monómeros M) en presencia de al menos un componente poliéter PE), el cual, por regla general, no presenta un enlace doble copolimerizable. En este caso se obtienen composiciones poliméricas especiales con propiedades ventajosas. Sin vincularse a una teoría, esto puede atribuirse, por ejemplo, a un efecto del componente poliéter PE) como coloide de protección o emulsionante. Esto también puede resultar, por ejemplo, de un injerto al menos parcial sobre el componente poliéter como base de injerto. Sin embargo, también son concebibles otros mecanismos distintos de injertos. Las composiciones poliméricas según la invención comprenden de modo muy general los productos del procedimiento de la polimerización por radicales libres por los cuales se entienden, por ejemplo, polímeros injertados, homo- y copolímeros de los monómeros contenidos en la mezcla de monómeros M), mezclas de polímeros injertados con compuestos no injertados del componente poliéter PE), así como mezclas cualesquiera.

15 Durante y después de la polimerización en la etapa b), la mezcla de reacción y la composición polimérica obtenida en la etapa b) no se someten principalmente a una condensación eliminando un producto de reacción de bajo peso molecular y/o en presencia de un catalizador de condensación. Por esto se entiende que no se realizan especialmente medidas adicionales con el objetivo de incrementar el contenido de grupos éster de la composición polimérica obtenida según el procedimiento de la invención.

20 En una realización preferida de la primera variante, las composiciones poliméricas según la invención se presentan en forma de un gel transparente. La transparencia de un material se determina por su absorción y comportamiento al dispersarse, es decir por la cantidad de luz transmitida y el aspecto en la inspección. La transmisión total (transparencia) es la relación entre la luz transmitida y la luz incidente. Como medida para la transparencia se usa el grado de transmisión τ : este es el cociente del flujo luminoso Φ_n al final del y Φ_v antes del material que va ensayarse y se indica en porcentaje. Este valor contiene, además de la absorción, también las pérdidas por dispersión y reflexión. El grado de transmisión se determina en general en el aire y se indica como función de la longitud de onda.

25 En el contexto de la invención, la transparencia (T_L) se determina a una longitud de onda de 500 nm. Como magnitud de referencia para la transparencia máxima (valor de T_L de 100 %) sirve el agua. Preferentemente, la composición polimérica empleada según la invención en forma de un gel transparente presenta un valor de T_L , medido a 500 nm, de al menos 85 %, de manera particularmente preferida de al menos 90 %, con respecto a la transparencia del agua.

Composición de monómeros M)

La composición de monómeros M) preparada en la etapa a) contiene en calidad de componente A) al menos un ácido α,β -etilénicamente insaturado.

35 La composición de monómeros M) preparada en la etapa a) se compone preferiblemente de

-ácido acrílico en calidad de ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado A1),

-eventualmente al menos otro ácido α,β -etilénicamente insaturado A2), y

40 - 0 a 0,1 % en peso, con respecto al peso total de la composición de monómeros M), de monómeros con efecto reticulante que presentan dos o más de dos enlaces dobles α,β -etilénicamente insaturados, polimerizables por molécula.

Si la composición de monómeros preparada en la etapa a) contiene al menos otro ácido α,β -etilénicamente insaturado, éste se selecciona preferentemente entre ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, ácidos fosfónicos y mezclas de los mismos.

45 En una primera forma preferida de realización, el componente A) se compone sólo de ácido acrílico (= monómero A1).

En una segunda forma preferida de realización, el componente A) se compone de ácido acrílico (= monómero A1) y de al menos otro ácido α,β -etilénicamente insaturado (= monómero A2), diferente del primero.

50 El otro ácido α,β -etilénicamente insaturado A2) se selecciona preferentemente entre ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido vinilosulfónico, ácido alilosulfónico, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo, metacrilato de sulfopropilo, ácido 2-hidroxi-3-acriloxipropilosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-metacriloxipropilosulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilofosfónico, ácido alilofosfónico y mezclas de los mismos.

Para la polimerización los monómeros ácidos A) se emplean preferentemente en forma protonada (es decir, no neutralizada).

De modo particularmente preferido la composición de monómeros M) se compone de ácido acrílico o mezclas del ácido acrílico con ácido metacrílico.

- 5 En una forma preferida de realización, la composición de monómeros M) se compone en al menos 80 % en peso, preferiblemente en al menos 90 % en peso, principalmente en al menos 95 % en peso de ácido acrílico, con respecto al peso total de los monómeros empleados.

Como composición de monómeros M) principalmente se emplea de modo exclusivo ácido acrílico.

Agente de reticulación B)

- 10 La composición polimérica según la invención se compone de polímeros no reticulados o poco reticulados. La composición de monómeros empleada para la preparación de la composición polimérica según la invención M) no contiene, por lo tanto, monómeros B) con efecto de reticulación, o sólo pequeñas cantidades de estos. Agente de reticulación en el sentido de la invención son compuestos con dos o más de dos enlaces dobles etilénicamente insaturados, polimerizables, por molécula.

- 15 Los agentes de reticulación B) se usan preferentemente en una cantidad de 0 a 0,1 % en peso, de modo particularmente preferido 0 a 0,05 % en peso, con respecto al peso total de la composición de monómeros M). En una forma especial de realización, la composición de monómeros M) no contienen monómeros B) con efecto de reticulación que presenten dos o más de dos enlaces dobles α,β -etilénicamente insaturados, polimerizable, por molécula.

- 20 Agentes de reticulación B) adecuados son, por ejemplo, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, éteres alílicos o éteres vinílicos de alcoholes al menos dihídricos. Los grupos OH de los alcoholes que sirven de base pueden esterificarse o esterificarse total o parcialmente; sin embargo, los agentes de reticulación contienen al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

- 25 Ejemplos de los alcoholes que sirven de base son alcoholes dihídricos tales como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, but-2-eno-1,4-diol, 1,2-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2,5-dimetil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, monoéster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxipropil)fenil]propano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, 3-tiopentan-1,5-diol, así como polietilenglicoles, polipropilenglicoles y politetrahidrofuranos con pesos moleculares respectivamente de 200 a 10000. Además de los homopolímeros del óxido de etileno o del óxido de propileno, también pueden emplearse copolímeros en bloques de óxido de etileno o de óxido de propileno o copolímeros que contienen incorporados los grupos de óxido de etileno y óxido de propileno. Ejemplos de alcoholes que sirven de base y que tienen más de dos grupos OH son
- 30 trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 1,2,5-pentantriol, 1,2,6-hexantriol, ácido trietoxicianúrico, sorbitán, azúcares como sacarosa, glucosa, manosa. Obviamente también pueden emplearse los alcoholes polihídricos después de reacción con óxido de etileno o con óxido de propileno en forma de los etoxilados o propoxilados correspondientes. Los alcoholes polihídricos también pueden convertirse primero en los éteres de glicidilo correspondientes mediante reacción con epiclorhidrina.

- 40 Otros agentes de reticulación B) adecuados son los ésteres de vinilo o los ésteres de alcoholes monohídricos insaturados con ácidos carboxílicos de C_3 - C_6 etilénicamente insaturados, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Ejemplos de tales alcoholes son alcohol alílico, 1-buten-3-ol, 5-hexen-1-ol, 1-octen-3-ol, 9-decen-1-ol, alcohol dicitlopentenílico, 10-undecen-1-ol, alcohol de cinamilo, citranelol, alcohol crotílico o cis-9-octadecen-1-ol. Sin embargo, también pueden esterificarse los alcoholes monohídricos insaturados con ácidos carboxílicos polibásicos, por ejemplo, ácido malónico, ácido tartárico, ácido trimelítico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido succínico.

Otros agentes de reticulación B) adecuados son ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con los alcoholes polihídricos antes descritos, por ejemplo, del ácido oleico, ácido crotónico, ácido cinámico o ácido 10-undecénico.

- 50 Como agente de reticulación B son adecuados, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, lineales o cíclicos, de cadena recta o ramificada, que no disponen de al menos dos enlaces dobles que, en el caso de hidrocarburos alifáticos, no pueden estar conjugados; por ejemplo, divinilbenceno, diviniltolueno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 4-vinil-1-ciclohexeno, trivinilciclohexano o polibutadienos con pesos moleculares de 200 a 20000,

- 55 Como agentes de reticulación B) son adecuados además las amidas de ácido acrílico, amidas de ácido metacrílico y N-aliloaminas de al menos aminas dihídricas. Tales aminas son, por ejemplo, 1,2-diaminometano, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-dodecandiamina, piperazina, dietilentriamina o isoforondiamina. Igualmente adecuadas son las aminas de aliloamina y ácidos carboxílicos insaturados como ácido

acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o ácidos carboxílicos al menos dihídricos como se han descrito antes.

Además, en calidad de agente de reticulación B) son adecuadas trialiloamina y sales de trialilomonoalquilamonio, por ejemplo, cloruro o metilsulfato de trialilo-metilo-amonio.

- 5 También son adecuados compuestos de N-vinilo de derivados de urea, amidas al menos difuncionales, cianuratos o uretanos, por ejemplo, de urea, etilenurea, propilenurea o diamida de ácido tartárico (tartaramida), por ejemplo, N,N'-diviniletilenurea o N,N'-divinilpropilenurea.

Otros agentes de reticulación B adecuados son divinildioxano, tetraalilsilano o tetravinilsilano.

Componente poliéter PE)

- 10 Como componente poliéter PE) son adecuados poliéteroles que tienen un peso molecular promedio de número de al menos 200 g/mol y sus mono- y di-(éteres alquílicos de C₁-C₆).

Poliéteroles adecuados y sus mono- y di-(éteres alquílicos de C₁-C₆) pueden ser lineales o ramificados, preferentemente lineales. Poliéteroles adecuados y sus mono- y di-(éteres alquílicos de C₁-C₆) presentan en general un peso molecular promedio de número en el intervalo de aproximadamente 200 a 100000, preferiblemente 300 a 50000, de modo particularmente preferido 500 a 40000. Poliéteroles adecuados son, por ejemplo, polímeros no iónicos, hidrosolubles o dispersables en agua, los cuales presentan unidades de repetición de óxido de alquileo. La fracción de las unidades de repetición de óxido de alquileo asciende preferentemente a al menos 30 % en peso, con respecto al peso total del compuesto. Poliéteroles adecuados son polialquilenglicoles como polietilenglicoles, polipropilenglicoles, politetrahidrofuranos y copolímeros de óxido de alquileo. Óxidos de alquileo adecuados para la preparación de copolímeros de óxido de alquileo son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, epíclorhidrina, óxido de 1,2- y 2,3-butileno. Son adecuados, por ejemplo, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, copolímeros de óxido de etileno y óxido de butileno, así como copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y al menos un óxido de butileno. Los copolímeros de óxido de alquileo pueden contener las unidades de óxido de alquileo incorporadas al polímero de modo que se distribuyan aleatoriamente o en forma de bloques. En los copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, la fracción de unidades de repetición derivadas de óxido de etileno asciende preferentemente a 40 a 99 % en peso. Como componente poliéter PE) particularmente se prefieren homopolímeros de óxido de etileno y copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno.

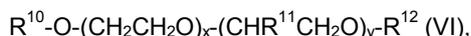
Como componente poliéter PE) son adecuados, además, los mono- y di-(éteres alquílicos de C₁-C₂) de los poliéteroles previamente descritos. Se prefieren éter monometílico de polialquilenglicol y éter dimetílico de polialquilenglicol.

Como componente poliéter PE) son adecuados, además, tensioactivos que contienen grupos poliéter. En términos generales, son adecuados tensioactivos no iónicos y iónicos que presentan al menos un grupo apolar y al menos un grupo polar y que comprende un grupo poliéter.

Los tensioactivos que contienen grupos poliéter PE) se seleccionan preferentemente entre ésteres de alquilpolioxialquileo, éteres de arilpolioxialquileo, éteres de alquilarilpolioxialquileo, grasas y/o aceites alcoxilados de origen animal y/o vegetal, alcoxilatos de amina grasa, alcoxilatos de amida de ácido grasos, alcoxilatos de dietanolamida de ácido grasos, ésteres de ácido grasos y polioxietilensorbitán, polietersulfatos de alquilo, polietersulfatos de arilo, polietersulfatos de alquilarilo, polietersulfonatos de alquilo, polietersulfonatos de arilo, polietersulfonatos de alquilarilo, polieterfosfatos de alquilo, polieterfosfatos de arilo, polieterfosfatos de alquilarilo, etersulfonatos de glicerina, etersulfatos de glicerina, (éter)sulfatos de monoglicérido, etersulfatos de amida de ácido grasos, ésteres de ácido grasos y polioxialquileosorbitán y mezclas de los mismos.

Los tensioactivos no iónicos preferidos incluyen tensioactivos que contienen grupos poliéter PE), por ejemplo:

-éteres de alquilpolioxialquileo que se derivan de alcoholes de C₃-C₆ de bajo peso molecular o de alcoholes grasos de C₇-C₃₀. Aquí, el componente éter puede derivarse de unidades de óxido de etileno, unidades de óxido de propileno, unidades de óxido de 1,2-butileno, unidades de óxido de 1,4-butileno y copolímeros aleatorios y copolímeros en bloques de los mismos. Tensioactivos no iónicos adecuados comprenden, entre otros, tensioactivos de la fórmula general (VI)



en la cual R¹⁰ es un residuo alquilo lineal o ramificado con 6 a 22 átomos de C,

50 R¹¹ y R¹², independientemente entre sí, son hidrógeno o un residuo alquilo lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de C o H, donde R¹² es preferiblemente metilo, y

x e y, independientemente entre sí, son 0 a 300. x es preferiblemente = 1 a 100 e y = 0 a 30,

ES 2 717 710 T3

también incluyen especialmente alcoxilatos de alcohol graso y alcoxilatos de oxoalcohol, tal como éter de polioxietileno de alcohol iso-tridecílico y alcohol oleílico.

- Tensioactivos que contienen grupos hidroxilo de la fórmula general (VII)



5 donde

la secuencia de unidades de óxido de alquileo en los compuestos de la fórmula (VII) es arbitraria,

s, t, u y v independientemente entre sí representan un número entero de 0 a 500, en cuyo caso la suma de s, t, u y v es > 0,

10 R^{13} y R^{15} , independientemente entre sí, representan un residuo alquilo de C1-C40 de cadena recta o ramificado o un residuo alqueno de C₂-C₄₀ mono- o poliinsaturado, y

R^{14} se selecciona entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-butilo.

En los compuestos de la fórmula general (VII) la suma de s, t, u y v representa preferentemente un valor de 10 a 300, de modo particularmente preferido de 15 a 200 y principalmente de 20 a 150,

15 t y u representan preferiblemente 0; luego la suma de s y v representa preferentemente un valor de 10 a 300, de modo particularmente preferido de 15 a 200 y principalmente de 20 a 150,

en los compuestos de la fórmula general (VII), R^{13} y R^{15} , independientemente entre sí, representan preferentemente un residuo alquilo de C₂-C₃₀, saturado, de cadena recta o ramificado. En tal caso, R^{13} y R^{15} también pueden representar mezclas de diferentes residuos de alquilo.

En los compuestos de la fórmula general (VII), R^{14} representa preferentemente metilo o etilo, principalmente metilo.

20 Una realización preferida son tensioactivos que contienen grupos hidroxilo de la fórmula general (VII.1)



donde

la secuencia de las unidades -(CH₂CH₂O)- y (CH₂CH(CH₃)O) es arbitraria,

25 s y v independientemente entre sí representan un número entero de 0 a 500, donde la suma de s y v es > 0, y

R^{13} y R^{15} , independientemente entre sí, representan un residuo alquilo de C₁-C₃₀ de cadena recta, saturado, o un residuo de alquilo de C₃-C₃₀ ramificado, saturado o un residuo alqueno de C₂-C₃₀ mono- o poliinsaturado.

30 En los compuestos de la fórmula general (VII.1), la suma de s y v representa preferentemente un valor de 10 a 300, de modo particularmente preferido de 15 a 200 y principalmente de 20 a 150.

El grupo de estos tensioactivos no iónicos incluyen, por ejemplo, ésteres mixtos de hidroxilo de la fórmula general (alquilo de C₆₋₂₂)-CH(OH)CH₂O-(EO)₂₀₋₁₂₀-(alquilo de C₂₋₂₆).

- Ésteres de alcohol-polioxilalquileo de la fórmula general (VIII)



35 donde

en los compuestos de la fórmula (VIII) la secuencia de las unidades de óxido de alquileo es arbitraria,

p y q, independientemente entre sí, representan un número entero de 0 a 500, en cuyo caso la suma de p y q es > 0,

40 R^{16} y R^{18} , independientemente entre sí, representan un residuo alquilo de C₁-C₄₀, de cadena recta o ramificado, saturado o un residuo alqueno de C₂-C₄₀ mono- o poliinsaturado, y

R^{17} se selecciona entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-butilo.

En los compuestos de la fórmula general (VIII), la suma de p y q representa preferentemente un valor de 10 a 300, particularmente preferible de 15 a 200 y principalmente de 20 a 150,

en los compuestos de la fórmula general (VIII), R^{16} y R^{18} , independientemente entre sí, representan preferentemente un residuo alquilo de C₄-C₃₀ de cadena recta o ramificado, saturado. Aquí, R^{16} y R^{18} también pueden representar mezclas de diferentes residuos de alquilo.

En los compuestos de la fórmula general (VIII) R^{17} representa preferentemente metilo o etilo, principalmente metilo.

5 Esto incluye, por ejemplo, polioxietilenoacetato de alcohol laurílico.

- Éter de polioxietileno de alcohol alquilarílico, por ejemplo, éter de polioxietileno de octilfenol,

- grasas y/o aceites alcoxlados, de origen animal/o vegetal, por ejemplo, etoxilatos de aceite de maíz, etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de grasa de sebo,

- alcoxilatos de alquilfenol como, por ejemplo, iso-octil-, octil- o nonilfenol etoxilados, polioxietilenoéter de tributilfenol,

10 - alcoxilatos de amina grasa, alcoxilatos de amida de ácido graso dietanolamida de ácido graso, principalmente sus etoxilatos,

- éster de polioxialquilsorbitán y ácido graso.

Un ejemplo de un poliétersulfato de alquilo es dodecilpoli(oxietileno)sulfato de sodio (étersulfato de lauril-sodio, SLES).

15 Disolvente LM)

La polimerización por radicales libres en la etapa b) puede efectuarse en presencia de un disolvente LM) que se selecciona entre agua, alcanos de C₁-C₆, polioles diferentes de PE), sus éteres mono- y dialquílicos y mezclas de los mismos. Polioles adecuados y sus éteres mono- y dialquílicos y mezclas de los mismos. Polioles adecuados y sus éteres mono- y dialquílicos también comprenden éteres mono(alquílicos de C₁-C₄) de alquilenglicol, éteres di(alquílicos de C₁-C₄) de alquilenglicol, oligoalquilenglicoles con un peso molecular promedio de número de menos de 200 g/mol y y sus éteres mono(alquílicos de C₁-C₄) y éteres di(alquílicos de C₁-C₄).

20 El disolvente LM) se selecciona preferentemente entre agua, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, etilenglicol, éteres mono (alquílicos de C₁-C₄) de etilenglicol, éteres di(alquílicos de C₁-C₄) de etilenglicol, 1,2-propilenglicol, éteres mono (alquílicos de C₁-C₄) de 1,2-propilenglicol, éteres di(alquílicos de C₁-C₄) de 1,2-propilenglicol, glicerina, poliglicerinas, oligoalquilenglicoles, éteres mono(alquílicos de C₁-C₄) de oligoalquilenglicol, éteres di(alquílicos de C₁-C₄) de oligoalquilenglicol, en cuyo caso los cuatro mencionado de último presentan un peso molecular promedio de número de menos de 200 g/mol, y mezclas de los mismos.

30 Oligoetilenglicoles adecuados se encuentran disponibles comercialmente bajo las denominaciones CTFA PEG-6, PEG-8, PEG-12, PEG-6-32, PEG-20, PEG-150, PEG-7M, PEG-12M y PEG-115M. Estos incluyen especialmente las marcas Pluriol E ® de la BASF SE. Polialquilenglicoles de alquilo adecuados son las marcas correspondientes Pluriol A ...E ® de la BASF SE. Se prefieren los dipropilenglicoles isoméricos, tales como 1,1'-oxidi-2-propanol, 2,2'-oxidi-1-propanol, 2(2-hidroxipropoxi)-1-propanol y mezclas de los mismos.

El disolvente LM) se selecciona de manera particularmente preferida entre agua, etanol, n-propanol, isopropanol, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicoles y mezclas de los mismos.

35 En una forma especial de realización, la polimerización por radicales libres en la etapa b) se efectúa en presencia de un disolvente LM) que contiene propilenglicol y/o dipropilenglicol.

En otra forma especial de realización, la polimerización por radicales libres en la etapa b) se efectúa en presencia de un disolvente que se compone de propilenglicol y/o dipropilenglicol y eventualmente agua. De manera muy especial, la polimerización por radicales libres en la etapa b) se efectúa en presencia de un disolvente LM) el cual se compone de propilenglicol y/o dipropilenglicol.

40 La composición polimérica contiene preferiblemente el disolvente LM) en una cantidad de 0 a 50 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 40 % en peso, con respecto al peso total de la composición polimérica.

Preparación de las composiciones poliméricas usadas según la invención

45 La composición de las composiciones poliméricas usadas según la invención comprende una polimerización por radicales libres de la composición de monómeros M) en presencia de al menos componente poliéter PE). Esta se realiza preferentemente en procedimiento de suministro. En tal caso, en términos generales, los monómeros se dosifican en forma líquida a la mezcla de reacción. En las condiciones de dosificación, los monómeros líquidos pueden introducirse a la mezcla de reacción sin adición de un disolvente LM); de otra manera, los monómeros se emplean en forma de solución en un disolvente LM) adecuado.

Las velocidades de dosificación del suministro o de los suministros de monómeros, así como de otros suministros cualesquiera (iniciador, regulador, etc.) se seleccionan preferentemente de manera que la polimerización se mantenga con la tasa de conversión deseada. La adición de los suministros individuales puede efectuarse continuamente, periódicamente, con velocidad constante o variable de dosificación, esencialmente al mismo tiempo o con desplazamiento en el tiempo. La adición de todos los suministros a la mezcla de reacción se efectúa preferentemente de manera continua.

De manera preferible, la polimerización por radicales libres en la etapa b) del procedimiento según la invención comprende

b1) preparación de una carga inicial que contiene al menos una parte del componente poliéter PE), eventualmente de al menos una parte del regulador R) y, si la polimerización se efectúa en presencia de un disolvente LM), eventualmente de al menos una parte de LM);

b2) adición de la composición de monómeros M) en un suministro o en varios suministros, así como adición de un suministro que contiene el iniciador de radicales libres S), disuelto en una parte del al menos un componente de poliéter PE) y/o del disolvente LM) y eventualmente adición de un suministro que contiene la cantidad del regulador R) que no se emplea en la carga inicial.

b3) eventualmente polimerización posterior de la mezcla de reacción obtenida en la etapa b2).

Habitualmente, la carga inicial es calentada, agitándose, a la temperatura de polimerización antes de la adición de los suministros.

Los reactantes individuales se agregan preferiblemente de manera simultánea en suministros separados, en cuyo caso las velocidades de flujo de los suministros por regla general se mantienen de manera tan constante como sea posible durante el lapso de tiempo de la adición.

La adición de los suministros en la etapa b2) se efectúa durante un lapso de tiempo que se selecciona de manera ventajosa de modo que el calor de reacción resultante durante la reacción isotérmica de polimerización puede disiparse sin un gran esfuerzo técnico, por ejemplo, sin el uso de un condensador de reflujo. La adición de los suministros se efectúa habitualmente durante un lapso de 1 a 10 horas. Preferiblemente, la adición de los suministros se efectúa durante un lapso de 2 a 8 horas, de modo particularmente preferible durante 3 a 4 horas.

Durante la polimerización por radicales libres, por regla general no se retira el disolvente eventualmente empleado y/o cualquier otro producto resultante de condensación. Es decir que durante la polimerización habitualmente no tiene lugar un intercambio de sustancias con el ambiente o, en el marco de las posibilidades técnicas, tiene lugar solamente un muy bajo intercambio de sustancias con el ambiente.

La polimerización puede efectuarse por regla general a presión ambiental como a presión reducida o incrementada. La polimerización se realiza preferiblemente a presión ambiental.

La polimerización se efectúa por regla general a temperatura constante, pero durante la polimerización también puede variar en caso de ser necesario. La temperatura de polimerización preferiblemente se mantiene constante, tanto como sea posible, durante todo el tiempo de reacción, es decir durante las etapas b2) y b3). Dependiendo de cuáles sustancias iniciales se empleen en el procedimiento según la invención, la temperatura de polimerización se mueve habitualmente en el intervalo de 10 a 150 °C. La polimerización en la etapa b) se efectúa preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 150 °C, preferiblemente de 30 a 120 °C, principalmente de 40 a 90 °C. Si la polimerización no se realiza a presión elevada y a la mezcla de reacción se adicionado al menos un disolvente LM) opcional, el disolvente o la mezcla de disolventes determinan la máxima temperatura de reacción por las correspondientes temperaturas de ebullición.

La polimerización puede efectuarse en ausencia o en presencia de un gas inerte. Por gas inerte por regla general se entiende un gas que en las condiciones dadas de reacción no reaccionan con las sustancias de partida, reactivos, que participan en la reacción, disolventes o los productos resultantes. Esto incluye, por ejemplo, nitrógeno, argón, etc.

Si la polimerización se realiza en presencia de un disolvente, entonces esta se selecciona entre los disolventes LM) previamente descritos.

Para la preparación de los polímeros, los monómeros pueden polimerizarse con ayuda de los iniciadores formadores de radicales libres, los cuales en lo sucesivo también pueden designarse como iniciadores de radicales o iniciadores. Como iniciadores de radicales libres (iniciadores) para la polimerización por radicales libres se toman en consideración fundamentalmente todos los iniciadores de radicales libres que son esencialmente solubles en el medio de reacción, tal como impera en el momento de su acción y poseen una actividad suficiente a las temperaturas dadas de reacción para iniciar la polimerización. En el procedimiento según la invención puede emplearse un iniciador individual de radicales libres o una combinación de al menos dos iniciadores de radicales libres. En el último caso, los al menos dos iniciadores de radicales libres pueden emplearse en mezcla o

preferentemente por separado, simultáneamente o sucesivamente, por ejemplo, en diferentes momentos durante el transcurso de la reacción.

5 Como iniciadores de radicales libres para la polimerización por radicales libres pueden emplearse los compuestos peróxidos y/o azoicos habituales para esto; por ejemplo, peroxodisulfatos de metal alcalino o de amonio, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de succinilo, peróxido de di-ter.-butilo, perbenzoato de ter.-butilo, perpivalato de ter.-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de ter.-butilo, permaleinato de ter.-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbamato de diisopropilo, peróxido de bis-(o-toluoilo), peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peroctoato de ter.-butilo, peróxido de dilauroilo, perisobutirato de ter.-butilo, peracetato de ter.-butilo, peróxido de di-ter.-amilo, hidroperóxido de ter.-butilo, 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo, clorhidrato de azo-bis-(2-amidinopropano), azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo) o 2,2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo).

10 También son adecuadas mezclas de iniciadores o sistemas iniciadores redox tales como, por ejemplo, ácido ascórbico/sulfato de hierro II/ peroxodisulfato de sodio,

hidroperóxido de ter.-butilo/disulfito de sodio,

hidroperóxido de ter.-butilo/hidroximetanosulfinato de sodio,

15 H_2O_2/CuI .

En el procedimiento según la invención, la cantidad del sistema iniciador (iniciador) empleado se mueve en el intervalo de 0,01 a 10 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 5 % en peso, de modo particularmente preferido en el intervalo de 0,1 a 2 % en peso.

20 En el procedimiento según la invención, el iniciador de radicales libres por regla general se prepara en forma de solución en un disolvente que comprende al menos uno de los disolventes LM) previamente mencionados.

25 La cantidad de regulador que se emplean habitualmente en el procedimiento según la invención asciende a 1 hasta 40 pphm ("parts per hundred monomer" o partes por ciento de monómero), es decir partes en peso que se refieren a cien partes en peso de la composición de monómeros). La cantidad de regulador empleada en el procedimiento según la invención se encuentra en el intervalo de 1 a 30 pphm, de modo particularmente preferido en el intervalo de 2 a 20 pphm.

30 Como regulador (regulador de polimerización) se designan generalmente compuestos con altas constantes de transferencia. Los reguladores aceleran reacciones de transferencia de cadena y provocan, por lo tanto, una reducción del grado de polimerización de los polímeros resultantes sin influir en la velocidad bruto de la reacción. En los reguladores pueden distinguirse reguladores mono-, bi- o polifuncionales dependiendo de la cantidad de los grupos funcionales en la molécula que pueden conducir a una o varias reacciones de transferencia de cadena. Reguladores adecuados se describen detalladamente, por ejemplo, por parte de K. C. Berger y G. Brandrup en J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3ª edición, John Wiley & Sons, Nueva York, 1989, páginas II/81-II/141,

35 Como reguladores son adecuados, por ejemplo, aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, isobutiraldehído.

Además, como reguladores también pueden emplearse ácido fórmico, sus sales o ésteres tales como formiato de amonio, 2,5-difenil-1-hexeno, sulfato de hidroxilamonio y fosfato de hidroxilamonio.

40 Otros reguladores adecuados son compuestos de halógeno, por ejemplo, haluros de alquilo como tetraclorometano, cloroformo, bromotriclorometano, bromoformo, bromuro de alilo y compuestos de bencilo tales como cloruro de bencilo o bromuro de bencilo.

Otros reguladores adecuados son compuestos de alilo tales como, por ejemplo, alcohol alílico, éteres alílicos funcionalizados tales como etoxilatos de alilo, éteres de alquilalilo o éteres monoalílicos de glicerina.

Como reguladores se emplean preferiblemente compuestos que contienen azufre en forma enlazada.

45 Compuestos de este tipo son, por ejemplo, hidrosulfitos inorgánicos, disulfitos y ditionitos o sulfuros, disulfuros, polisulfuros orgánicos, sulfóxidos y sulfonas. Estos incluyen di-n-butilsulfuro, di-n-octilsulfuro, difenilsulfuro, tioglicol, etiltioetanol, diisopropildisulfuro, di-n-butildisulfuro, di-n-hexildisulfuro, diacetildisulfuro, dietanolsulfuro, di-t-butiltrisulfuro, dimetilsulfóxido, dialquilsulfuro, dialquildisulfuro y/o diarilsulfuro.

50 Como regulador de polimerización son adecuados, además, tioles (compuestos que contienen azufre en forma de grupos SH, también denominados mercaptanos). Como reguladores se prefieren mercaptanos mono-, bi- y polifuncionales, mercaptoalcoholes y/o ácidos mercaptocarboxílicos. Ejemplos de estos compuestos son tioglicolato de alilo, tioglicolato de etilo, cisteína, 2-mercaptoetanol, 1,3-mercaptopropanol, 3-mercaptopropano-1,2-diol, 1,4-mercaptobutanol, ácido mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropiónico, ácido mercaptosuccínico, tioglicerina, ácido tioacético, tiourea y alquilmcaptanos tales como n-butilmcaptano, n-hexilmcaptano o n-dodecilmcaptano.

Ejemplos de reguladores de funcionales que contienen dos átomos de azufre en forma enlazada son tioles difuncionales como, por ejemplo, ácido dimercaptopropansulfónico (sal de sodio), ácido dimercaptosuccínico, dimercapto-1-propanol, dimercaptoetano, dimercaptopropano, dimercaptobutano, dimercaptopentano, dimercaptohexano, etilenglicol-bis-tioglicolatos y butanodiol-bis-tioglicolato. Ejemplos de reguladores polifuncionales son compuestos que contienen más de dos átomos de azufre en forma enlazada. Ejemplos de estos son mercaptanos trifuncionales y/o tetrafuncionales.

Todos los reguladores mencionados pueden emplearse individualmente o en combinación unos con otros.

Habitualmente se adiciona el regulador a la carga inicial, es decir antes de la propia polimerización, o se adiciona completamente de manera continua a la mezcla de polimerización en la etapa b2) por medio de uno de los suministros.

La cantidad del regulador y el modo como éste se agrega a la mezcla de reacción tienen una fuerte influencia en el peso molecular medio de la composición polimérica. Si se emplean menos regulador y/o si la adición tiene lugar en su mayor parte o completamente durante la polimerización (etapa b2), por regla general esto conduce a un peso molecular medio más grande que si se usan cantidades más grandes de regulador y/o si el regulador se usa parcialmente en la carga inicial.

La proporción cuantitativa entre el componente poliéter PE) usado para la preparación de la composición polimérica y la composición de monómeros M) empleada se encuentra preferentemente en un intervalo de 1,0 : 0,8 a 1,0 : 5.

La cantidad del componente poliéter PE) en la carga inicial asciende preferentemente en la etapa b1) a 10 a 100 % en peso, de modo particularmente preferido 25 a 100 % en peso y principalmente 30 a 100 % en peso, con respecto al peso total de los componentes poliéter PE) empleados para la polimerización.

El contenido de disolvente en la carga inicial asciende preferiblemente en la etapa b1) a máximo 90 % en peso, con respecto al peso total de las materias primas que se encuentran en la corrida. De modo particularmente preferido, el contenido de disolvente en la carga inicial asciende en la etapa b1) a máximo 75 % en peso, principalmente máximo 70 % en peso, con respecto al peso total de las materias primas que se encuentran en la carga inicial. La cantidad de disolvente cambia durante toda la corrida del procedimiento por regla general sólo en un pequeño porcentaje en peso.

Habitualmente se usan disolventes LM) que presentan un punto de ebullición a presión normal (1 bar) por debajo de 240 °C. El disolvente LM) se selecciona preferiblemente entre agua, etilenglicol, éteres de etilenglicolmono(alquilo de C₁-C₄), éteres de etilenglicoldi(alquilo de C₁-C₄), 1,2-propilenglicol, éteres de 1,2-propilenglicolmono(alquilo de C₁-C₄), éteres de 1,2-propilenglicoldi(alquilo de C₁-C₄), dipropilenglicol y mezclas de los mismos. El disolvente LM) se selecciona preferiblemente entre etilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol o mezclas de los mismos. En una forma de realización especial, el disolvente LM) se selecciona entre mezclas de agua con al menos un disolvente miscible con agua, seleccionados preferentemente entre etilenglicol, 1,2-propilenglicol y dipropilenglicol, con la condición de que la mezcla contenga máximo 10 % en peso de agua. En otra forma especial de realización, el disolvente LM) se selecciona entre 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol así como mezclas de los mismos.

En una variante especial, la carga inicial preparada en la etapa b1) no contiene disolvente. Este se adiciona solamente en la etapa b2) por medio de al menos uno de los suministros. En una variante muy especial, no se pone disolvente, y durante toda la corrida del procedimiento no se agrega disolvente.

Las composiciones poliméricas obtenidas después de finalizar la polimerización (etapa b3)) se transfieren preferiblemente a un recipiente adecuado y se enfrían eventualmente de manera directa a la temperatura ambiente (20 °C).

Por lo regla general, la composición polimérica obtenida después del procedimiento descrito antes posee ya una consistencia de tipo gel. Si se desea, las propiedades reológicas de la composición polimérica pueden ajustarse, por ejemplo, adicionando disolventes y/o espesantes. Espesantes adecuados son los compuestos f) que se describen más adelante.

La composición polimérica usada según la invención es preferentemente transparente; es decir que presenta una transparencia (valor T_L) de al menos 85 %, principalmente de al menos 90 %, con respecto a la transparencia del agua.

La composición polimérica usada según la invención presenta preferentemente una viscosidad en un intervalo de aproximadamente 600 a 10 000 000 mPas mPas, de modo particularmente preferido de 1000 a 1 000 000 mPas, principalmente de 2 000 a 500 000 mPas, a 20 °C. La viscosidad a 20 °C, así como el cambio de viscosidad, se estudiaron dependiendo de la temperatura de las muestras que iban a investigarse por medio de un reómetro de rotación (DHR-1 de la compañía TA-Instruments con sistema Peltier, geometría placa/placa, Ø 40 mm, h = 1 mm) a temperaturas de 20 °C a 80 °C. Rampa de temperatura ($\gamma = 1$ % con M_{min} = 100 mNm). Temperatura(s) de medición) de 80 °C a 20 °C y viceversa de a dos corridas (velocidad de enfriamiento/calentamiento 2 K/min). Tiempo de medición 30 minutos cada corrida.

La composición polimérica usada según la invención presenta preferentemente un contenido de grupos ácidos de más de 1 mmol/g, de modo particularmente preferido de más de 1,3 mmol/g. La composición polimérica según la invención presenta preferentemente un contenido de grupos ácidos de más de 15 mmol/g. La composición polimérica según la invención presenta principalmente un contenido de grupos ácidos de 1,5 mmol/g a 15 mmol/g.

- 5 La composición polimérica usada según la invención presenta preferentemente un contenido de grupos ácidos de 3 mmol/g a 8 mmol/g.

Los grupos ácidos de la composición polimérica usada según la invención pueden no estar neutralizados o estar neutralizados parcial o completamente. Los grupos ácidos de la composición polimérica según la invención preferiblemente no estar neutralizados o sólo parcialmente.

- 10 Los grupos ácidos de la composición polimérica según la invención se encuentran presentes preferentemente en forma no neutralizada.

La composición polimérica presenta preferentemente una solubilidad en agua a 40 °C y un valor de pH de 8 de al menos 5 g/L.

- 15 El peso molecular promedio de peso M_w de la composición polimérica según la invención, determinada mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) usando poliácido acrílico neutralizado en calidad de estándar de polímero, asciende preferentemente a 1000 a 70000 Dalton.

Formulaciones para el lavado a máquina de vajillas

- 20 La composición polimérica usada según la invención tiene un efecto tanto como tensioactivo, como también como co-mejorador de detergente. Ejemplos de formulaciones según la invención que contienen la composición polimérica para el lavado a máquina de vajillas comprenden, por lo tanto, productos para el enjuague a máquina de vajillas, auxiliares de enjuague y auxiliares de enjuague a máquina de vajillas con función de auxiliar de enjuague. Las formulaciones se presentan principalmente a temperatura ambiente (20 °C) con forma de gel, sólidos o en fracciones con forma de gel y sólidos.

- 25 Las formulaciones según la invención para el lavado a máquina de vajillas se caracterizan principalmente por un efecto sobresaliente inhibidor de incrustaciones al emplearlas en la operación de enjuague de la máquina lavavajillas (es decir, actúa como inhibidor de incrustaciones). Éstas actúan en este caso tanto frente a incrustaciones inorgánicas, como también frente a incrustaciones orgánicas. Las incrustaciones inorgánicas son principalmente fosfato, carbonato, silicato y/o fosfonato de calcio y de magnesio que se generan a partir de las sales de calcio de magnesio contenidas en el agua y los mejoradores de detergente contenidos en los productos lavavajillas habituales. Las incrustaciones orgánicas son principalmente componentes de suciedad del líquido de lavado como, por ejemplo, incrustaciones de albúmina de huevo, almidón y grasa. Las formulaciones según la invención para el lavado a máquina de vajillas también son efectivas frente a las llamadas incrustaciones Carry-Over (contaminación o residuos) que provienen de la cantidad de agua residual en el fondo de la máquina lavavajillas y contienen, entre otros, residuos de productos lavavajillas e incluso también eventualmente residuos de suciedad de la operación anterior de lavado de la máquina lavavajillas.

Los componentes de la composición polimérica apoyan además el desempeño de lavado de la formulación completa desprendiendo la suciedad y dispersándola.

La formulación según la invención para el lavado a máquina de vajillas comprende preferentemente los siguientes componentes:

- 40 a) al menos una composición polimérica con forma de gel según la invención,
 b) al menos un mejorador de detergente (también denominado agente secuestrante, material de armazón, formador de complejos, quelante, productos de quelación o suavizante),
 c) eventualmente al menos una enzima,
 d) eventualmente al menos un blanqueador,
- 45 e) agua,
 f) eventualmente al menos un espesante, y
 g) eventualmente al menos otro aditivo que se selecciona preferentemente entre tensioactivos diferentes de a), bases, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, materiales de relleno, solubilizantes y disolventes orgánicos.

- 50 La formulación con forma de gel según la invención para el lavado a máquina de vajillas contiene, con respecto al peso total de la formulación, preferentemente:

- a) 0,1 a 50 % en peso de al menos una composición polimérica con forma de gel según la invención,
b) 5 a 90 % en peso de al menos un mejorador de detergente y/o co-mejorador de detergente,
c) 0 a 8 % en peso de al menos una enzima,
d) 0 a 30 % en peso de al menos un blanqueador,
5 e) 0,1 a 90 % en peso de agua,
f) 0 a 8 % en peso de al menos un espesante
g) 0 a 25 % en peso de al menos otro aditivo,
- con la condición de que las cantidades cuantitativas de los componentes a) a g) se completan hasta 100 % en peso.
- 10 En una forma preferida de realización, la formulación con forma de gel según la invención, para el lavado a máquina de vajillas, contiene al menos una enzima.
- La formulación según la invención para el lavado a máquina de vajillas contiene, con respecto al peso total de la formulación, preferentemente:
- a) 2 a 40 % en peso de al menos una composición polimérica con forma de gel según la invención,
b) 5 a 80 % en peso de al menos un mejorador de detergente y/o co-mejorador de detergente,
15 c) 0,1 a 6 % en peso de al menos una enzima,
d) 0 a 30 % en peso de al menos un blanqueador,
e) 0,1 a 80 % en peso de agua,
f) 0 a 6 % en peso de al menos un espesante
g) 0 a 25 % en peso de al menos otro aditivo,
- 20 con la condición de que las cantidades en peso de los componentes a) a g) se completan hasta 100 % en peso.
- De manera particularmente preferida, la formulación según la invención para el lavado a máquina de vajillas contiene, con respecto al peso total de la formulación:
- a) 0,12 a 30 % en peso de al menos una composición polimérica con forma de gel según la invención,
b) 5 a 75 % en peso de al menos un mejorador de detergente y/o co-mejorador de detergente,
25 c) 0,1 a 6 % en peso de al menos una enzima,
d) 0 a 25 % en peso de al menos un blanqueador,
e) 0,1 a 80 % en peso de agua,
f) 0,1 a 5 % en peso de al menos un espesante
g) 0 a 25 % en peso de al menos otro aditivo,
- 30 con la condición de que las cantidades en peso de los componentes a) a g) se completan hasta 100 % en peso.
- La composición polimérica a) puede incorporarse la formulación o estar presente en la formulación completa en una zona separada en forma de componente de gel transparente por separado de los demás componentes (por ejemplo, separada por una película, por ejemplo, de polialcohol vinílico).
- 35 Las formulaciones de lavado pueden presentarse en forma de comprimidos o formulaciones completamente líquidas. Sin embargo, también pueden presentarse recipientes fabricados con películas o cuerpos moldeados que tienen 1 a 6 segmentos particulares de igual tamaño o de diferente tamaño. Estos pueden llenarse, de modo independiente entre sí, con polvos, granulados, sólidos o líquidos. La composición polimérica a) es embarazada preferiblemente en un compartimiento separado y se presenta allí en forma de gel transparente. La composición polimérica a) puede espesarse o colorearse adicionalmente.
- 40 Componente a)

Con respecto a las composiciones poliméricas según la invención que son adecuadas y preferidas como componente a) se hace referencia a las exposiciones anteriores.

Componente b)

- 5 Los mejoradores y co-mejoradores de detergente que parcialmente también se designan como agentes secuestrantes, materiales de armazón, formadores de complejos, quelantes, agentes de quelación o suavizantes, enlazan sales de metal alcalinotérreo y otras sales metálicas hidrosolubles. Estos ayudan a destruir la suciedad, dispersan los componentes de suciedad, ayudan a desprender la suciedad y tienen parcialmente un efecto propio de lavado. Además, cuando son sólidos y se emplean en formulaciones en forma de polvo, mantienen el polvo con capacidad de fluir.
- 10 Mejoradores de detergente adecuados pueden ser tanto de naturaleza orgánica, como también inorgánica. Ejemplos son aluminosilicatos, carbonatos, fosfatos y polifosfatos, poliácidos carboxílicos, policarboxilatos, ácidos hidroxycarboxílicos, ácidos fosfónicos, por ejemplo, ácidos hidroxialquilofosfónicos, fosfonatos, ácidos aminopolicarboxílicos y sus sales y compuestos poliméricos que contienen grupos de ácido carboxílico y sus sales.
- 15 Silicatos cristalinos adecuados como mejoradores de detergente son, por ejemplo, disilicatos o filosilicatos, por ejemplo, $5\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ o $\text{B-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (SKS 6 o SKS 7). Los silicatos pueden emplearse en forma de sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio, preferentemente como silicatos de Na, Li y Mg. Igualmente pueden usarse silicatos amorfos como, por ejemplo, metasilicato de sodio, que presenta una estructura polimérica, o disilicato amorfo (Britesil® H 20 fabricante: Akzo). Entre estos se prefiere disilicato de sodio.
- 20 Sustancias mejoradoras de detergente, inorgánicas, adecuadas, a base de carbonato, son carbonatos e hidrocarbonatos. Estos pueden emplearse en forma de sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo o de amonio. Preferentemente se emplean carbonatos e hidrocarbonatos de Na, Li y Mg, principalmente carbonato de sodio y/o hidrocarbonato de sodio.
- Fosfatos habituales, empleados como mejoradores de detergente inorgánicos son ortofosfatos y/o polifosfatos de metal alcalino como, por ejemplo, difosfato pentasódico.
- 25 Mejoradores de detergente orgánicos adecuados son, por ejemplo, ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos de $\text{C}_4\text{-C}_{30}$, como, por ejemplo, ácido succínico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclopotantetracarboxílico y ácidos alquilo- y alquenosuccínicos con residuos de alquilo o de alqueno de $\text{C}_2\text{-C}_{20}$.
- 30 Mejoradores de detergente orgánicos adecuados son, además, ácidos hidroxycarboxílicos y ácidos polihidroxycarboxílicos (ácidos de azúcar). Estos incluyen ácidos hidroxycarboxílicos de $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ como, por ejemplo, ácido málico, ácido tartárico, ácido glutacónico, ácido múico, ácido láctico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido tartrónico, ácido glucoheptónico, ácido lactobiónico y ácidos sacarosa-mono-, -di- y -tricarboxílico. Entre estos se prefiere ácido cítrico y sus sales.
- 35 Mejoradores de detergente orgánicos adecuados también son, por ejemplo, ácidos hidroxialquilofosfónicos, ácidos aminofosfónicos y las sales de los mismos. Estos incluyen, por ejemplo, ácido fosfóricobutanotricarboxílico, ácido aminotris-metileno fosfónico, ácido etilendiaminatetrametilenofosfónico, ácido hexametilenodiaminatetrametileno fosfónico, ácido dietileno-triaminapentametileno fosfónico, ácido morfolino-metanodifosfónico, ácidos 1-hidroxialquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -1,1-difosfónicos tal como ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico. Entre estos se prefieren el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico y sus sales.
- 40 Mejoradores de detergente orgánicos adecuados también son ácidos aminopolicarboxílicos, tal como ácido nitrilotriacético (NTA), ácido nitrilomonoacéticodipropiónico, ácido nitrilotripropiónico, ácido β -alaninadiacético (β -ADA), ácido etilendiaminatetraacético (EDTA), ácido dietileno-triaminapentaacético, ácido 1,3-propilendiaminatetraacético, ácido 1,2-propilendiaminatetraacético, ácido N-(alquil)-etilendiaminatriacético, ácido N-(hidroxialquil)-etilendiaminatriacético, ácido etilendiaminatriacético, ácido ciclohexileno-1,2-diaminatetraacético, ácido iminodisuccínico, ácido etilendiaminadisuccínico, ácido serinadiacético, ácido isoserinadiacético, ácido L-asparaginadiacético, ácido L-glutaminadiacético, ácido metilglicinadiacético (MGDA) y las sales de los ácidos aminopolicarboxílicos antes mencionados. Entre estos se prefieren ácido L-glutaminadiacético, ácido metilglicinadiacético y sus sales.
- 45 Mejoradores de detergente orgánicos adecuados también son compuestos poliméricos que contienen grupos de ácido carboxílico, tales como homopolímeros de ácido acrílico. Estos presentan preferentemente un peso molecular promedio de número en el intervalo de 800 a 70000 g/mol, de modo particularmente preferido de 900 a 50000 g/mol, principalmente de 1000 a 20000 g/mol, especialmente 1000 a 10000 g/mol. El término homopolímero de ácido acrílico también comprende en este caso polímeros en los cuales los grupos de ácido carboxílico se encuentran presentes parcial o totalmente en forma neutralizada. Estos incluyen homopolímeros de ácido acrílico en los cuales los grupos de ácido carboxílico se encuentran presentes parcial o totalmente en forma de sales de metal alcalino o sales de amonio. Se prefieren homopolímeros de ácido acrílico en los cuales los grupos de ácido carboxílico están protonizados o en los cuales los grupos de ácido carboxílico se encuentran presentes parcial o totalmente en forma de sales de sodio.
- 50
- 55

Compuestos poliméricos que contienen ácidos carboxílicos y que son adecuados también son ácidos oligomaleicos tal como se describen, a manera de ejemplo, en las publicaciones EP-A 451 508 y EP-A 396 303.

5 Compuestos poliméricos, que contienen grupos de ácido carboxílico, adecuados también son terpolímeros de ácidos dicarboxílicos de C₄-C₈ insaturados, en cuyo caso en calidad de comonomeros pueden copolimerizarse monómeros monoetilénicamente insaturados del grupo (i) indicado más adelante en cantidades hasta de 95 % en peso, del grupo (ii) en cantidades hasta de 60 % en peso y del grupo (iii) en cantidades hasta de 20 % en peso. Como ácidos dicarboxílicos de C₄-C₈ insaturados son adecuados en este caso, a manera de ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. Se prefiere ácido maleico. El grupo (i) comprende ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido viniloacético. Preferiblemente se emplean del grupo (i) ácido acrílico y ácido metacrílico. El grupo (ii) comprende olefinas de C₂-C₂₂ monoetilénicamente insaturadas, éteres de vinilo-alquilo con grupos alquilo de C₁-C₈, grupos alquilo, estireno, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos de C₁-C₈, (met)acrilamida y vinilpirrolidona. Del grupo (ii) se emplean preferiblemente olefinas de C₂-C₆, éteres de vinilo-alquilo con grupos alquilo de C₁-C₄, acetato de vinilo y propionato de vinilo. Si los polímeros del grupo (ii) contienen ésteres de vinilo copolimerizados, estos también pueden estar presentes, parcial o completamente, en forma hidrolizada para obtener unidades estructurales de alcohol vinílico. Copolímeros y terpolímeros adecuados se conocen, por ejemplo, por las publicaciones US-A 3887806 y DE-A 4313909. El grupo (iii) comprende ésteres (met)acrílicos de alcoholes de C₁-C₈, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida de aminas de C₁-C₈, N-vinilformamida y N-vinilimidazol.

20 Compuestos poliméricos, que contienen grupos de ácido carboxílico, adecuados también son homopolímeros de los ácidos monocarboxílicos de C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido viniloacético, principalmente del ácido acrílico y ácido metacrílico, copolímeros de los ácidos dicarboxílicos como, por ejemplo, copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico en proporción en peso de 10 : 90 a 95 : 5, de modo particularmente preferido aquellos en proporción en peso de 30 : 70 a 90 : 10 con masas moleculares de 1000 a 150000; terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y un éster vinílico de un ácido carboxílico de C₁-C₃ en proporción en peso de 10 (ácido maleico) : 90 (ácido acrílico + éster vinílico) a 95 (ácido maleico) : 10 (ácido acrílico + éster vinílico), donde la proporción en peso de ácido acrílico a éster vinílico puede variar en el intervalo de 30 : 70 a 70 : 30; copolímeros de ácido maleico con olefinas de C₂-C₈ en la proporción en moles de 40 : 60 a 80 : 20, en cuyo caso se prefieren particularmente copolímeros de ácido maleico con etileno, propileno o isobuteno en proporción en moles de 50 : 50.

30 Compuestos poliméricos, que contienen grupos de ácido carboxílico, adecuados también son copolímeros de 50 a 98 % en peso de ácidos carboxílicos débiles etilénicamente insaturados con 2 a 50 % en peso ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, tal como se describen, por ejemplo, en la publicación EP-A-0877002. Ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, débiles, adecuados son principalmente ácidos monocarboxílicos de C₃-C₆ como ácido acrílico y ácido metacrílico. Ácidos sulfónicos, etilénicamente insaturados, adecuados son ácido 2-acetilamidometil-35 1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 2-metacrilamino-2-hidroxiopropanosulfónico, ácido alilosulfónico, ácido metalilosulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxil-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilosulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida y sales de estos ácidos. Los copolímeros también pueden contener, en forma copolimerizada, 0 a 30 % en peso de ácidos dicarboxílicos de C₄-C₈ etilénicamente insaturados, como ácido maleico, así como 0 a 30 % en peso de al menos un monómero que es capaz de copolimerizarse con los monómeros antes mencionados. Estos últimos son, por ejemplo, ésteres de alquilo de C₁-C₄ de ácido (met)acrílico, ésteres de hidroxialquilo de C₁-C₄ de ácido (met)acrílico, acrilamida, acrilamida sustituida con alquilo, acrilamida sustituida con N,N-dialquilo, ácido vinilfosfónico, acetato de vinilo, alcoholes alifáticos, alcoholes alifáticos sulfonados, estireno y otros compuestos aromáticos de vinilo, acrilonitrilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilimidazol o N-vinilpiridina. El peso molecular promedio de peso de éstos copolímero se encuentra en el intervalo de 3000 a 50000. Particularmente son adecuados copolímeros con aproximadamente 77 % en peso de al menos un ácido monocarboxílicos de C₃-C₆ etilénicamente insaturado de aproximadamente 23 % en peso de al menos un ácido sulfónico etilénicamente insaturado.

50 También son adecuados polímeros injertados de ácidos carboxílicos insaturados sobre carbohidratos de bajo peso molecular o carbohidratos hidrogenados, cf. publicaciones US-A 5227446, DE-A 4415623 y DE-A 4313909. Ácidos carboxílicos insaturados adecuados son en este caso, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico y ácido viniloacético así como mezclas de ácido acrílico y ácido maleico que se injertan en cantidades de 40 a 95 % en peso, con respecto al componente que va a injertarse. Para la modificación pueden estar presentes de manera copolimerizada, adicionalmente, hasta 30 % en peso de otros monómeros monoetilénicamente insaturados con respecto al componente que va a injertarse. Monómeros modificadores adecuados son los monómeros antes mencionados de los grupos (ii) y (iii). Como bases de injerto son adecuados los polisacáridos degradados como, por ejemplo, almidones degradados de modo ácido o enzimático, inulinas o celulosa, hidrolizados de albúmina y polisacáridos reducidos (hidrogenados o aminados de modo hidrogenante) degradados como, por ejemplo, manitol, sorbitol, aminosorbitol y N-alquilglucamina, así como también polialquilenglicoles con masas moleculares M_w hasta de = 5000 como, por ejemplo, polietilenglicoles, copolímeros en bloques de óxido de etileno/óxido de propileno o bien de óxido de etileno/óxido de butileno o de

óxido de etileno/óxido de propileno/óxido de butileno y alcoholes de C₁-C₂₂ mono- o polihídricos alcoxilados (cf. la publicación US-A-5756456).

5 Igualmente adecuados son ácidos poliglicólicos tal como se describen, por ejemplo, en las publicaciones EP-B-001004, US-A-5399286, DE-A-4106355 y EP-A-656914. Los grupos extremos de los ácidos poliglicólicos pueden presentar diferentes estructuras.

Además, son adecuados los ácidos poliamidocarboxílicos y ácidos poliamidocarboxílicos modificados; estos son conocidos, por ejemplo, por las publicaciones EP-A-454126, EP-B-511037, WO-A94/01486 y EP-A-581452.

10 También pueden emplearse ácidos poliaspárticos o co-condensados del ácido aspártico con otros aminoácidos, ácidos mono- o dicarboxílicos de C₄-C₂₅ y/o mono- o diaminas de C₄-C₂₅ en calidad de compuestos poliméricos que contienen grupos de ácido carboxílico. De modo particularmente preferido se emplean ácidos poliaspárticos preparados en ácidos que contienen fósforo, modificados con ácidos mono- o dicarboxílicos de C₆-C₂₂ o con mono- o diaminas de C₆-C₂₂.

Entre los compuestos poliméricos que contienen grupos de ácido carboxílico se prefieren poliácidos acrílicos, incluso en forma parcial o completamente neutralizada.

15 Como mejoradores de detergentes orgánicos también son adecuados el ácido iminodisuccínico, ácido oxidisuccínico, aminopolicarboxilatos, alquilpoliaminocarboxilatos, aminopolialquilenofosfonatos, poliglutamatos, ácido cítrico modificado de modo hidrófugo como, por ejemplo, ácido agárico, ácido poli-[alfa]-hidroxiacrilico, N-acetilendiaminotriacetatos tal como lauroiletilendiaminotriacetato y alquilolamidas del ácido etilendiaminotetraacético tal como amida de sebo de EDTA.

20 Además, también pueden usarse almidones oxidados en calidad de mejoradores de detergente orgánicos.

Como componente b) preferiblemente se emplea una mezcla de diferentes mejoradores de detergente.

Componente c)

25 Las enzimas se seleccionan preferentemente entre hidrolasas tales como proteasas, esterases, glucosidasas, lipasas, amilasas, celulasas, mananasas, otras glicosilhidrolasas y mezclas de las enzimas antes mencionadas. Todas estas hidrolasas contribuyen a la disolución de suciedad y al retiro de manchas que contienen proteína, grasa o almidón. Para el planteamiento también pueden emplearse oxidoreductasas. Particularmente bien adecuados son las sustancias alivas enzimáticas obtenidas a partir de cepas bacterianas u hongos como Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseus y Humicola insolens.

30 Hidrolasas adecuadas son, por ejemplo, α-glucosidasas (número EC 3.2.1,20), proteasas (Ovozyme® (de Novozymes); número EC 3.2.1,20), amilasas [Purastar® (de Genencor), Termamil® (de Novozymes), Stainzyme® (de Novozymes), Duramil® (de Novozymes)], mananasas [Purabrite® (de Genencor), Mannastar® (de Genencor), Mannaway® (de Novozymes)] y celulasas [Carezyme® (de Novozymes), Celluzyme® (de Novozymes), endolasas, Puradax® (de Genencor)]. Las amilasas adecuadas incluyen principalmente α-amilasas (número EC 3.2.1,1), iso-amilasas, pululanadas y pectinasas. Como celulasas se emplean preferentemente celobiohidrolasas, endoglucanasas y β-glucosidasas, que también se llaman celobiasas; o bien mezclas de estas. Puesto que los diferentes tipos de celulasa se diferencian por sus actividades de CMCasa- y avicelasa, las actividades deseadas pueden ajustarse mediante mezclas específicas de las celulasas.

35 Lipasas adecuadas son esterases como Lipex y lipolasas. Ejemplos de enzimas con efecto lipolítico son las cutinasas conocidas.

40 En algunos casos también han demostrado ser adecuadas las peroxidasas u oxidasas.

El producto para lavar vajillas la invención contiene preferentemente al menos una proteasa/o amilasa.

Particularmente se prefieren proteasas y/o mezclas que contienen amilasa. En las mezclas antes mencionadas en calidad de proteasa se prefieren proteasas del tipo subtilisina (savinasa, etc.; número EC 3.4.21,62).

45 Las enzimas pueden ser adsorbidas sobre sustancias de soporte para protegerlas frente a una descomposición prematura.

Eventualmente, el producto para lavado de vajillas según la invención puede contener además estabilizantes de enzimas, por ejemplo, propionato de calcio, formiato de sodio o ácidos bóricos o sus sales y/o antioxidantes.

Componente d)

50 Los agentes blanqueadores d) son preferentemente sistemas de blanqueamiento que además de los agentes blanqueadores contienen eventualmente, además, activadores de blanqueamiento, catalizadores de blanqueamiento y/o estabilizantes de blanqueamiento.

Agentes de blanqueamiento adecuados son, por ejemplo, ácidos percarboxílicos, por ejemplo, ácido diperoxododecanodicarboxílico, ácido ftalimidopercaproico o ácido monoperoxoftálico o -tereftálico, sales de los ácidos percarboxílicos, por ejemplo, percarbonato de sodio, productos de adición de peróxido de hidrógeno a sales inorgánicas, por ejemplo, perborato de sodio-monohidrato, perborato de sodio-tetrahidrato, carbonato de sodio-perhidrato o fosfato de sodio-perhidrato, productos de adición de peróxido de hidrógeno a compuestos orgánicos, por ejemplo, urea-perhidrato, o de peroxosales inorgánicas, por ejemplo, persulfatos o peroxodisulfatos de metal alcalino.

En calidad de activadores de blanqueamiento son adecuados, por ejemplo, azúcares poliacilados, por ejemplo, pentaacetilglucosa; ácidos aciloxibencenosulfónicos y sus sales de metal alcalino y alcalinotérreo, por ejemplo, p-nonanoiloxibencenosulfonato de sodio o p-benzoiloxibencenosulfonato de sodio; aminas N,N-diaciladas y N,N,N',N'-tetraaciladas, por ejemplo, N,N,N',N'-tetraacetilmetilendiamina y -etilendiamina (TAED), N,N-diacetilaniilina, N,N-diacetil-p-toluidina o hidantoínas 1,3-diaciladas, tales como 1,3-diacetil-5,5-dimetilhidantoína; N-alquil-N-sulfonilcarbonamidas, por ejemplo, N-metil-N-mesilacetamida o N-metil-N-mesilbenzamida; hidrazidas cíclicas N-aciladas, triazoles o urazoles acilados, por ejemplo, hidrazida monoacetilmaleica; hidroxilamina O,N,N-trisustituida, por ejemplo, O-benzoil-N,N-succinilhidroxilamina, O-acetil-N,N-succinilhidroxilamina u O,N,N-triacetilhidroxilamina; N,N'-diacilsulfurilamidas, por ejemplo, N,N'-dimetil-N,N'-diacetilsulfurilamida o N,N'-dietyl-N,N'-dipropionilsulfurilamida; lactamas aciladas como, por ejemplo, acetilcaprolactama, octanoilcaprolactama, benzoilcaprolactama o carbonilbiscaprolactama; derivados de antranilo como, por ejemplo, 2-metil-antranilo o 2-fenil-antranilo; triacilcianuratos, por ejemplo, triacetilcianurato o tribenzoilcianurato; ésteres de oxima y de bisoxima como, por ejemplo, O-acetilacetoxima o bisisopropiliminocarbonato; anhídridos de ácido carboxílico, por ejemplo, anhídrido de ácido acético, anhídrido de ácido benzoico, anhídrido de ácido m-clorobenzoico o anhídrido de ácido ftálico; ésteres enólicos como, por ejemplo, acetato de isopropenilo; 1,3-diacil-4,5-diaciloximidazolininas, por ejemplo, 1,3-diacetil-4,5-diacetoximidazolina; tetraacetilglicolurilo y tetrapropionilglicoluril; 2,5-dicetopiperazinas diaciladas, por ejemplo, 1,4-diacetil-2,5-dicetopiperazina; nitrilos amoniosustituidos como, por ejemplo, sulfato de N-metilmorfolinioacetónitrilmetilo; productos de acilación de propilendiurea y 2,2-dimetil-propilendiurea, por ejemplo, tetraacetilpropilendiurea; α -aciloxipoliacilmalonamidas, por ejemplo, α -acetoxi-N,N'-diacetilmalonamida; diacildioxohexahidro-1,3,5-triazinas, por ejemplo, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina; benzo-(4H)-1,3-oxazin-4-onas con residuos de alquilo, por ejemplo, metilo, o residuos aromáticos, por ejemplo, fenilo, en la posición 2.

Un sistema de blanqueamiento hecho de productos de blanqueo y activadores de blanqueo puede contener eventualmente además catalizadores de blanqueo. Catalizadores de blanqueo adecuados son, por ejemplo, iminas y sulfoniminas cuaternarias que se describen, por ejemplo, en las publicaciones US-A 5 360 569 y EP-A 453 003. Catalizadores de blanqueo particularmente efectivos son complejos de manganeso que se describen, por ejemplo, en la publicación WO-A 94/21777. Tales composiciones se incorporan en el caso de su empleo en los productos detergentes y de limpieza a lo sumo en cantidades hasta de 1,5 % en peso, principalmente hasta 0,5 % en peso; en el caso de complejos de manganeso muy activos, en cantidades hasta de 0,1 % en peso. Además del sistema de blanqueamiento descrito hecho de productos de blanqueo, activadores de blanqueo y eventualmente catalizadores de blanqueo, para los detergentes y productos de limpieza según la invención también es posible el uso de sistemas con liberación enzimática de peróxidos o de sistemas de blanqueo fotoactivados.

Componente f)

Las composiciones poliméricas usadas según la invención son adecuadas incluso solas para la modificación de las propiedades reológicas en el sentido de un espesamiento.

Para conferir la viscosidad deseada a la formulación usadas según la invención para el lavado a máquina de vajillas puede emplearse adicionalmente al menos un espesante f).

Fundamentalmente son adecuados cada uno de los dispersantes conocidos (agente de modificación de reología), en cuanto no ejerzan una influencia negativa en la acción del producto para lavar vajillas. Espesantes adecuados pueden ser tanto de origen natural, como también de naturaleza sintética.

Ejemplos de espesantes de origen natural son xantano, goma de algarrobo, harina de guar, carragenano, agar, tragacanto, goma arábiga, alginatos, almidones modificados como almidón de hidroxietilo, ésteres de fosfato de almidón o acetatos de almidón, dextrinas, pectina y derivados de celulosa como carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, metilcelulosa y similares.

Espesantes de origen natural son también espesantes inorgánicos como poliácidos silícicos y minerales de arcilla, por ejemplo, filosilicatos, como también los silicatos mencionados en el caso de los mejoradores de detergente.

Ejemplos de espesantes sintéticos son compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos tales como homopolímeros (parcialmente) reticulados del ácido acrílico, por ejemplo, con un éter alílico de sacarosa o pentaeritritol u homopolímeros de ácido acrílico (carbomer) reticulados con propileno, por ejemplo, las marcas Carbopol® de BF Goodridge (por ejemplo, Carbopol® 676, 940, 941, 934 y similares) o las marcas Poligel® de 3V Sigma (por ejemplo, Poligel® DA), copolímeros de ácidos mono- o dicarboxílicos etilénicamente insaturados, por ejemplo, terpolímeros de ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico con acrilato de metilo o de etilo y un (met)acrilato que se derivan

- de alcoholes etoxilados de cadena larga, por ejemplo, las marcas Acusol® de Rohm & Haas (por ejemplo, Acusol® 820 o 1206A), copolímeros de dos o más monómeros que se seleccionan entre ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres alquílicos de C₁-C₄, por ejemplo, copolímeros de ácido metacrílico, acrilato de butilo y metacrilato de metilo o de acrilato de butilo y metacrilato de metilo, por ejemplo, de las marcas Aculyne® y Acusol® de Rohm & Haas (por ejemplo, Aculyne® 22, 28 o 33 y Acusol® 810, 823 y 830), o copolímeros de ácido acrílico de alto peso molecular, reticulados, por ejemplo, con un éter alílico de sacarosa o pentaeritritol, copolímeros reticulados de acrilatos de alquilo de C₁₀-C₃₀ con uno o varios comonómeros que se seleccionan entre ácido acrílico, ácido metacrílico y sus ésteres alquílicos de C₁-C₄ (por ejemplo, Carbopol® ETD 2623, Carbopol® 1382 o Carbopol® AQUA 30 de Rohm & Haas).
- 5 Ejemplos de espesantes sintéticos son además productos de reacción de polímeros de ácido maleico con alcoholes etoxilados de cadena larga, por ejemplo, la serie Surfonic L de Texaco Chemical Co. o Gantrez AN-119 de ISP; polietilenglicoles, poliamidas, poliiminas y poliácidos carboxílicos.
- También son adecuadas mezclas de los espesantes antes mencionados.
- Espesantes preferidos son xantano y los compuestos poliacrílicos y polimetacrílicos.
- 15 Componente g)
- Tensioactivos g) adicionales adecuados, diferentes del componente a), son tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros y mezclas de los mismos.
- Ejemplos típicos de tensioactivos aniónicos son jabones, sulfonatos de alquilo, sulfonatos de alquilo-benceno, sulfonatos de olefina, éster-sulfonatos de metilo, ácidos sulfo-grasos, sulfatos de alquilo, sulfo succinatos de mono- y dialquilo, sulfosuccinatos de mono- y dialquilo, sulfotriglicéridos, jabones de amida, ácidos éter-carboxílicos y sus sales, isetionatos de ácido graso, sarcosinatos de ácido graso, tauridas de ácido graso, N-aciloaminoácidos como, por ejemplo, lactilatos de acilo, tartrato de acilo, glutamatos de acilo y aspartatos de acilo, alquiloligoglucosidulfatos, alquilglucosacarboxilatos, condensados de proteínas-ácido graso y (éter) fosfatos de alquilo.
- 20 A los otros tensioactivos no iónicos adicionales pertenecen, por ejemplo:
- 25 - ésteres de glicerina como, por ejemplo, Monoestearato de glicerina,
- tensioactivos de azúcar, ésteres de sorbitol como, por ejemplo, ésteres de ácido graso de sorbitán (monooleato de sorbitán, tristearato de sorbitán), éster de polioxietileno-sorbitán y ácido graso, alquilpoliglicósidos, N-alquilgluconamidas,
- alquilmetilsulfóxidos,
- 30 - alquildimetilfosfinóxidos como, por ejemplo, tetradecildimetilfosfinóxido.
- Tensioactivos anfóteros adecuados son, por ejemplo, alquilbetaínas, alquilamidopropilbetaínas, alquilsulfobetaínas, alquilglicinatos, alquilcarboxiglicinatos, alquilanoacetatos o -propionatos, alquilanfodiaceatos o -dipropionatos. Por ejemplo, pueden emplearse cocodimetilsulfopropilbetaína, laurilbetaína, cocoamidopropilbetaína, cocoanfopropionato de sodio o tetradecildimetilaminóxido.
- 35 A los tensioactivos catiónicos pertenecen, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternarios, principalmente haluros y alquilo-sulfatos de alquiltrimetilamonio y dialquildimetilamonio así como derivados de piridina e imidazolida, principalmente haluros de alquilpiridinio. Por ejemplo, pueden emplearse cloruro de behenilo o cloruro de cetiltrimetilamonio.
- 40 Disolventes orgánicos g) adecuados se seleccionan entre alcoholes mono- o polihídricos, alcanolaminas o éteres de glicol. Preferentemente se seleccionan entre etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propano- o butanodiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, éter metílico de etilenglicol, éter etílico de etilenglicol, éter propílico de etilenglicol, éter mono-n-butílico de etilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter metílico, etílico o propílico de propilenglicol, éter monometílico o monoetilico de dipropilenglicol, éter monometílico o monoetilico de diisopropilenglicol, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, i-butoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, éter t-butílico de propilenglicol, así como mezclas de estos disolventes.
- 45 Como inhibidores de espuma o Antiespumantes g) se toman en consideración, por ejemplo, jabones, parafinas o aceites de silicona que pueden aplicarse eventualmente a los materiales de soporte.
- Bases g) adecuadas son hidróxidos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalinotérreo, carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalinotérreo, carbonato de amonio, hidrocarbonatos de metal alcalino, hidrocarbonatos de metal alcalinotérreo, hidrocarbonato de amonio y mezclas de los mismos. Preferentemente se emplean carbonatos o hidrocarbonatos de Na-, Li- y Mg, principalmente carbonato de sodio y/o hidrocarbonato de sodio.
- 50

Es un objetivo de la presente invención, además, un procedimiento para el lavado de vajillas en una máquina lavavajillas empleando formulaciones según la invención que contienen la composición polimérica a) para el lavado a máquina de vajillas, en cuyo caso las formulaciones se dosifican preferentemente durante la corrida de un programa de lavado de vajillas, antes del comienzo de la operación de lavado principal o en el transcurso de la operación principal de lavado, en el espacio interno de una máquina lavavajillas. La dosificación o introducción de las formulaciones usadas según la invención en el espacio interno de la máquina lavavajillas puede efectuarse manualmente; sin embargo, el producto se dosifica preferentemente por medio de una cámara de dosificación de la máquina lavavajillas en el espacio interior de la máquina lavavajillas. Las formulaciones usadas según la invención muestran sus propiedades ventajosas de limpieza principalmente incluso en procedimientos de lavado a baja temperatura. Estos procedimientos se realizan a temperaturas no mayores a 55 °C, preferentemente a máximo 50 °C. Las formulaciones según la invención se caracterizan frente a las formulaciones convencionales para el lavado a máquina de vajillas por un buen desempeño de limpieza. Son adecuadas, además, para mejorar el secado durante el lavado a máquina de vajillas.

La invención se explicará más detalladamente por medio de las figuras y los ejemplos descritos a continuación. En tal caso, las figuras ejemplos no deben entenderse como limitantes para la invención.

En las siguientes figuras ejemplos se usan las siguientes abreviaturas:

- EO: óxido de etileno
- PO: óxido de propileno
- BO: óxido de butileno
- M_n: peso molecular promedio de número
- M_w: peso molecular promedio de peso
- PET: politereftalato de etileno
- valor de T_L: valor para la transparencia
- n.d.: no determinado
- rad/s: radian por segundo (radian per second)
- pphm: partes en peso por 100 partes en peso de monómero (parts per hundred monomer).

Descripción de las figuras

- La figura 1 muestra la viscosidad como una función de temperatura para el gel del ejemplo 8 de la tabla 1
- La figura 2 muestra el módulo de memoria en función de la temperatura para el gel del ejemplo 8 de la tabla 1.
- La figura 3 muestra el módulo de pérdida en función de la temperatura para el gel del ejemplo 8 de la tabla 1.
- La figura 4 muestra el ángulo de fase δ en función de la temperatura para el gel del ejemplo 8 de la tabla 1.

35 EJEMPLOS

I) Análisis:

I.a) Determinación de hidrosolubilidad

Para determinar la hidrosolubilidad se pusieron 5 g de la composición polimérica respectiva en un vaso de vidrio de 1 l y se adicionaron 900 ml de agua que habían sido calentados previamente a 40 °C. La mezcla fue agitada durante 20 minutos con un agitador magnético a 40 °C y el valor de pH fue ajustado a 8 con sosa (solución de hidróxido de sodio). Los geles poliméricos hidrosolubles condujeron a soluciones transparentes o ligeramente turbias.

I.b) Determinación del peso molecular promedio de peso (M_w):

El peso molecular promedio de peso del polímero fue determinado por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). Para esto fueron usados los siguientes aparatos y procedimientos de cromatografía:

- estándar: poliácido acrílico, neutralizado

ES 2 717 710 T3

eluyente: 0,08 mol/l de Tris, pH 7,0, + 0,15 mol/l de Na Cl + 0,01 de mol/l de NaN_3 en agua desionizada

flujo: 0,8 ml/min

conjunto de columnas: 1 pre-columna (l = 5 cm), 2 columnas de separación (l = 30 cm cada una)

temperatura de columna: 35 °C

5 detector: DRI (Refractive Index Detector o detector de índice de refracción) Agilent 1100

I.c) Determinación de la transparencia:

La transparencia de los especímenes de ensayo fue determinada por medio de su transparencia (valor T_L) a una longitud de onda de 500 nm y a 20 °C. Como referencia de 100 % se usó agua.

II) Ejemplo de preparación:

10 Instructivo general de preparación:

En un reactor de vidrio equipado con tres suministros, entrada de nitrógeno y un agitador de ancla se cargó inicialmente el componente poliéter (PE), eventualmente un regulador (R) y eventualmente el disolvente (LM) en una cantidad según la tabla 1, se purgó con nitrógeno durante un par de minutos y se calentó a 75 °C. A la carga inicial se adicionaron simultáneamente a continuación los suministros 1 a 3, a 75 °C y agitando a 100 revoluciones por minuto, en el transcurso de 4 horas. El suministro 1 contenía monómero (M), el suministro 2 contenía un iniciador (S), disuelto en una pequeña cantidad de tensioactivo no iónico (PE) y/o disolvente (LM), y el suministro 3 contenía eventualmente otra cantidad de regulador (R). Después de la adición de los suministros 1, 2 y 3, la mezcla fue agitada por una hora más a 75 °C y a 100 revoluciones/minuto. A continuación, el polímero fue vertido en un vaso de vidrio e inmediatamente enfriado a temperatura ambiente.

20 Para la preparación de las composiciones poliméricas según la invención se usaron las siguientes materias primas:

M1: ácido acrílico

PE1: tensioactivo no iónico líquido; producto de reacción de 5,5 moles de EO, 2 moles de PO y 1 mol de tridecanol

PE2: tensioactivo no iónico líquido; producto de reacción de 7,8 moles de EO, 1,2 moles de BO y 1,0 mol de un oxoalcohol de C9-C11 mayoritariamente no ramificado

25 PE3: poliéter líquido que se compone de polietilenglicol con una masa molecular media de 400 g/mol

PE4: tensioactivo no iónico sólido que se compone de un éter modificados de alcohol graso y poliglicol

PE5: alcohol de $\text{C}_{13}\text{C}_{15}$ + 9 EO + 2 BuO

PE6: alcohol de C_6 + 6 EO (a partir de hexilglicol o hexildiglicol)

PE7: oxoalcohol de $\text{C}_{13}\text{C}_{15}$ + 8 EO + 3,8 PO

30 R1: tioglicolato de (2-etilhexilo)

R2: 2-mercaptoetanol

R3: NaH_2PO_2 (solución acuosa al 55 %),

LM1: propilenglicol

LM2: dipropilenglicol

35 LM3: agua

LM4: isopropanol

S1: peroxineodecanoato de ter-butilo (pureza: 97 %) (CAS-Nr. 26748-41-4)

S2: peroxipivalato de ter-butilo (pureza: 75 %) (CAS-Nr. 927-07-1)

S3: 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)diclorhidrato (CAS-Nr. 2997-92-4)

40 La preparación de las composiciones poliméricas según la invención de los ejemplos 1 a 13 se efectúa según el instructivo de preparación general antes descrito. En calidad de componente monómero (M1) fue usado ácido acrílico. El ácido acrílico empleado y el componente poliéter (PE) respectivo fueron adicionados en las partes en

peso indicadas en la tabla 1, en cuyo caso la cantidad del disolvente (LM), del iniciador (S) y del regulador (R) fueron variadas en las mezclas de polímero. La consistencia y los parámetros analíticos de las composiciones poliméricas resultantes de esto se recopilan en la siguiente tabla 2.

Tabla 1

Ej. - No.	Carga inicial			Suministro 1	Suministro 2			Suministro 3	
	PE [g] (PE-Nr.)	R [g] (R-Nr.)	LM [g] (LM-Nr.)	M [g]	S [g] (S-Nr.)	PE [g] (PE Nr.)	LM [g] (LM-Nr.)	R [g]	LM [g] (LM-Nr.)
1	230 (1)	-	290(2)	540 (1)	5,11 (2)	10 (1)	65 (2)	10,8 (2) + 29,5 (3)	19,8 (2)
2	123 (2)	-	95 (2)	253 (1)	2,40 (2)	5 (2)	95 (2)	51 (1)	-
3	123 (5)	45 (1)	95 (2)	253 (1)	2,40 (2)	5 (5)	95 (2)	12 (1)	-
4	123 (5)	43 (1)	95 (1)	253 (1)	2,40 (2)	5 (5)	95 (1)	14 (1)	-
5	123 (5)	45 (1)	95 (1)	253 (1)	2,40 (2)	5 (5)	95 (1)	12 (1)	-
6	123 (2)	51 (1)	95 (1)	253 (1)	5,93 (1)	5 (2)	95 (1)	6 (1)	-
8	230 (5)	-	290 (2)	540 (1)	5,11 (2)	10 (5)	65 (2)	10,8 (2) + 29,5 (3)	19,8 (2)
9	230 (5)	-	310(2)	420 (1)	3,98 (2)	10 (5)	146 (2)	8,4 (2) + 22,9 (3)	48,7 (2)
10	250 (3)	-	247 (3)	500 (1)	3,55 (3)	-	46 (3)	10,0 (2) + 27,3 (3)	27,7 (3)
11	170 (5) + 60 (6)	-	320 (2)	480 (1)	4,54 (2)	10 (5)	75 (2)	9,6 (2) + 26,2 (3)	44,2 (2)
12	230 (4)	-	340 (2)	480 (1)	4,54 (2)	10 (4)	65 (2)	9,6 (2) + 26,2 (3)	34,2 (2)
13	170 (4) + 60 (6)	-	341 (2)	480 (1)	4,54 (2)	10 (4)	64 (2)	9,6 (2) + 26,2 (3)	34,2(2)

5

Tabla 2

Ej.-No.	Calor T _L a 500 nm	Consistencia a 25 °C	M _w (g/mol)
1	n.d.	sólido	4700
2	n.d.	sólido	1700
3	99,3 %	sólido	6000
4	98,3 %	sólido	2200
5	97,9 %	sólido	7100
6	97,4 %	fluido	9500
7	n.d.	sólido	4300
8	98,7 %	sólido	4200
9	99,7 %	fluido	4200
10	99,1 %	fluido	5800
11	99,0 %	sólido	4200
12	99,6 %	fluido	4500
13	99,7 %	fluido	6900

III) Determinación de las propiedades materiales:

III.a) Parámetros visco elásticos

Viscosidad en función de la temperatura:

10 El perfil de viscosidad en función de la temperatura de las muestras que iban ensayarse fue investigado por medio de un reómetro de rotación (DHR-1 de la compañía TA-Instruments con sistema Peltier, geometría placa/placa, Ø 40 mm, h =1 mm) a temperaturas de 20 °C a 80 °C. Rampa de temperatura ($\gamma = 1\%$ con $M_{\min} = 100$ mNm). Temperatura(s) de medición de 80 °C a 20 °C y viceversa cada dos corridas (velocidad de enfriamiento/calentamiento 2 K/min). Tiempo de medición 30 minutos por corrida.

5 Para investigar el comportamiento viscoelástico de las composiciones poliméricas según la invención fueron determinados los perfiles de viscosidad de las composiciones poliméricas del ejemplo de preparación 8 en función de la temperatura. Los resultados se representan en las figuras 1 a 4. Tal como puede verse de los diagramas, el perfil de la viscosidad (figura 1) no coincide en las curvas hacia arriba y hacia abajo, lo cual puede atribuirse a la diferencia entre la temperatura predefinida y la real de la muestra. Se realizaron de a dos corridas tanto para las mediciones hacia abajo (80 °C a 20 °C), como también hacia arriba (20 °C a 80 °C) (corrida 1 y corrida 2). En este caso se muestra que la muestra no ha cambiado.

10 El perfil del módulo de almacenamiento fue superpuesto en la figura 2 y el perfil del módulo de pérdida fue superpuesto en la figura 3. En general, se observa una transición digna de inspección más atenta en el intervalo de 35 °C a 45 °C, lo cual se manifiesta especialmente en el máximo del ángulo de fase δ mostrado en la figura 4.

Ejemplos de formulaciones para lavado de vajilla

Peso total: 10 a 25 g

	Formulaciones libres de fosfato	Formulaciones a base de fosfato
Cantidad	Cantidad [% en peso]	Cantidad [% en peso]
Proteasa	1-4	1-4
Amilasa	0,2-3	0,2-3
Composición polimérica (No. 1-33)	2-30	2-30
Percarbonato de Na	5-14	5-14
TAED (100 %)	2-8	2-8
Disilicato de Na	1-8	1-8
Carbonato de sodio	5-40	5-40
Citrato de Na dihidrato	0-45	1-10
MGDA	0-45	0-20
Tripolifosfato	0	10-60
Polialcohol vinílico (película)	0-15	0-15
HEDP	0,5-1,5	0,5-1,5
Otros ingredientes (por ejemplo, perfume, inhibidores de corrosión, adyuvantes de formación de comprimidos, colorantes, otros adyuvantes)		
Total	100	100

15 La composición polimérica puede incorporarse a la formulación o puede estar presente en la formulación total en una zona separada en calidad de componente transparente de gel, por separado de los demás componentes (por ejemplo, separada mediante una película de polialcohol vinílico).

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición polimérica en forma de gel, que puede obtenerse mediante un procedimiento en el cual
- a) se prepara una composición de monómeros M) que se compone de
- 5 A) al menos un ácido α,β -etilénicamente insaturado y no contiene monómeros B) con efecto reticulante, que presenta dos o más enlaces dobles α,β -etilénicamente insaturados polimerizables por molécula,
- b) la composición de monómeros M) preparada en la etapa a) se somete a una polimerización por radicales libres en presencia de al menos un componente poliéter PE) que se selecciona entre poliéteroles con un peso molecular promedio en número de al menos 200 g/mol y sus mono- y di-(éteres alquílicos de C₁-C₆), tensioactivos que contienen grupos poliéter y mezclas de los mismos,
- 10 en formulaciones para el lavado a máquina de vajillas.
2. Uso según la reivindicación 1, en donde la polimerización por radicales libres en la etapa b) se efectúa adicionalmente en presencia de un disolvente LM) que se selecciona entre agua, alcoholes de C₁-C₆, polioles diferentes de PE), sus éteres mono- y dialquílicos y mezclas de los mismos.
3. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la polimerización en la etapa b) se efectúa en un procedimiento de suministros, en donde se carga inicialmente al menos una parte del componente poliéter PE) y eventualmente, si está presente, al menos una parte del disolvente LM), y al menos una parte de la composición de monómeros preparada en la etapa a) y al menos un iniciador de radicales libres S) se introduce a la carga inicial.
- 15 4. Uso según una de las reivindicaciones 2 o 3, en donde la polimerización por radicales libres en la etapa b) se efectúa adicionalmente en presencia de un disolvente LM) y
- 20 -la mezcla de reacción al inicio de la reacción en la etapa b) contiene el disolvente LM) en una cantidad del 0 al 90 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 70 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de reacción,
- la mezcla de reacción después de terminada la reacción en la etapa b) contiene el disolvente LM) en una cantidad del 0 al 50 % en peso, preferiblemente del 0,1 al 40 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de reacción.
- 25 5. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de monómeros preparada en la etapa a) se compone de ácido acrílico A1) y eventualmente de al menos otro ácido α,β -etilénicamente insaturado A2) que se selecciona entre ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y mezclas de los mismos.
6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición de monómeros M) se componen exclusivamente de ácido acrílico.
- 30 7. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente poliéter PE) comprende al menos un polieterol con un peso molecular promedio de número en el intervalo de aproximadamente 200 a 100000 o un mono- o di-(éter alquílico de C₁-C₂) del mismo.
8. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en donde el componente poliéter PE) comprende al menos un tensioactivo que contienen grupos poliéter seleccionado entre éteres de alquilpolioxialquileo, éteres de arilpolioxialquileo, éteres de alquilarilpolioxialquileo, grasas y/o aceites alcoxilados de origen animal y/o vegetal, alcoxilatos de aminas grasas, alcoxilatos de amida de ácido graso, alcoxilatos de dietanolamida de ácido graso, ésteres de ácido graso y polioxietilensorbitán, polietersulfatos de alquilo, polietersulfatos de arilo, polietersulfatos de alquilarilo, polietersulfonatos de alquilo, polietersulfonatos de arilo, polietersulfonatos de alquilarilo, polieterfosfatos de alquilo, polieterfosfatos de arilo, polieterfosfatos de alquilarilo, éter-sulfonatos de glicerina, éter-sulfatos de glicerina, (éter)sulfatos de monoglicérido, éter-sulfatos de amida ácida grasa, ésteres de ácido graso y polioxialquilensorbitán y mezclas de los mismos.
- 35 40 9. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición polimérica presenta un contenido de grupos ácidos de 1,5 mmol/g a 15 mmol/g, preferiblemente de 4 mmol/g a 7 mmol/g.
10. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en cuyo caso la composición polimérica presenta una transparencia, indicada en forma de valor T_L, medida a 500 nm, de al menos el 85 %, de modo particularmente preferido de al menos el 90 %, con respecto a la transparencia de agua.
- 45 11. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde en la composición polimérica hasta el 80 % en moles de los grupos ácidos, preferiblemente hasta el 70 % en moles de los grupos ácidos, principalmente hasta el 20 % en moles de los grupos ácidos se encuentran presentes en forma neutralizada.
- 50

12. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde en la composición polimérica los grupos ácidos no se encuentran presentes en forma neutralizada.

5 13. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en donde los polímeros contenidos en la composición polimérica presentan un peso molecular promedio de peso, determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) usando poliácido acrílico neutralizado en calidad estándar de polímero, de 1000 a 70000 Dalton.

14. Uso según una de las reivindicaciones anteriores, en donde la formulación para el lavado a máquina de vajillas comprende los siguientes componentes:

a) al menos una composición polimérica tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 13,

b) al menos un mejorador de detergente,

10 c) eventualmente al menos una enzima,

d) eventualmente al menos un blanqueador,

e) agua,

f) eventualmente al menos un espesante, y

15 g) eventualmente al menos otro aditivo que se selecciona preferentemente entre tensioactivos, bases, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, materiales de relleno, solubilizantes y disolventes orgánicos distintos de a).

15. Procedimiento para el lavado a máquina de vajillas en el cual se pone en contacto la vajilla que va a lavarse con una solución de tratamiento que contiene una formulación para el lavado a máquina de vajillas tal como se ha definido en la reivindicación 14.

20

Fig. 1

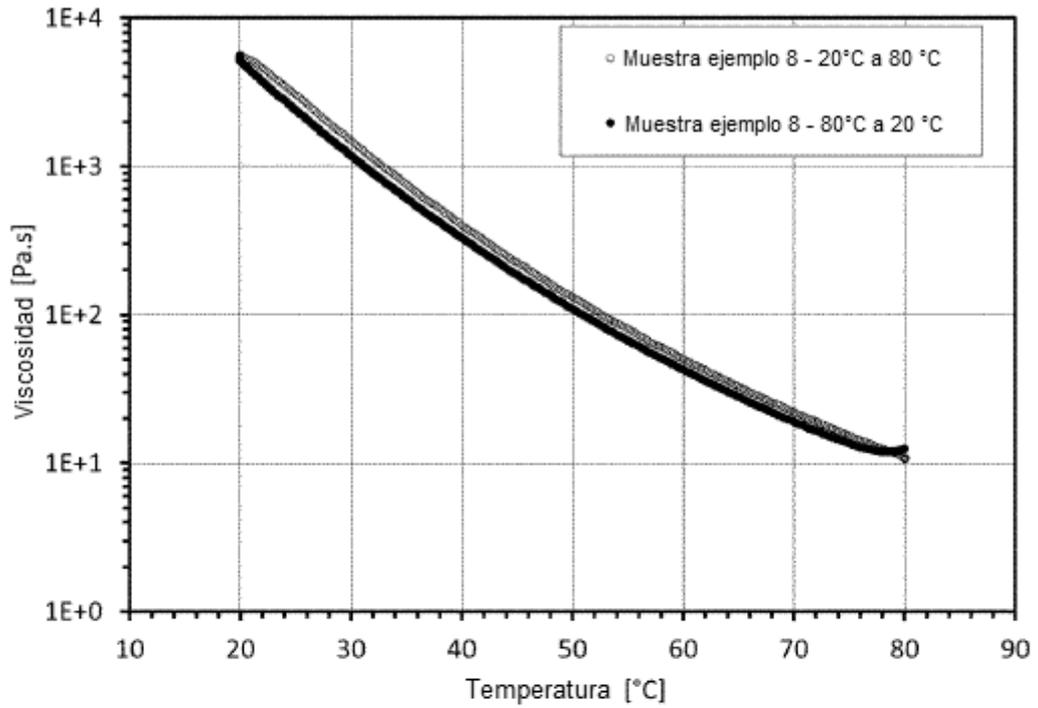


Fig.2

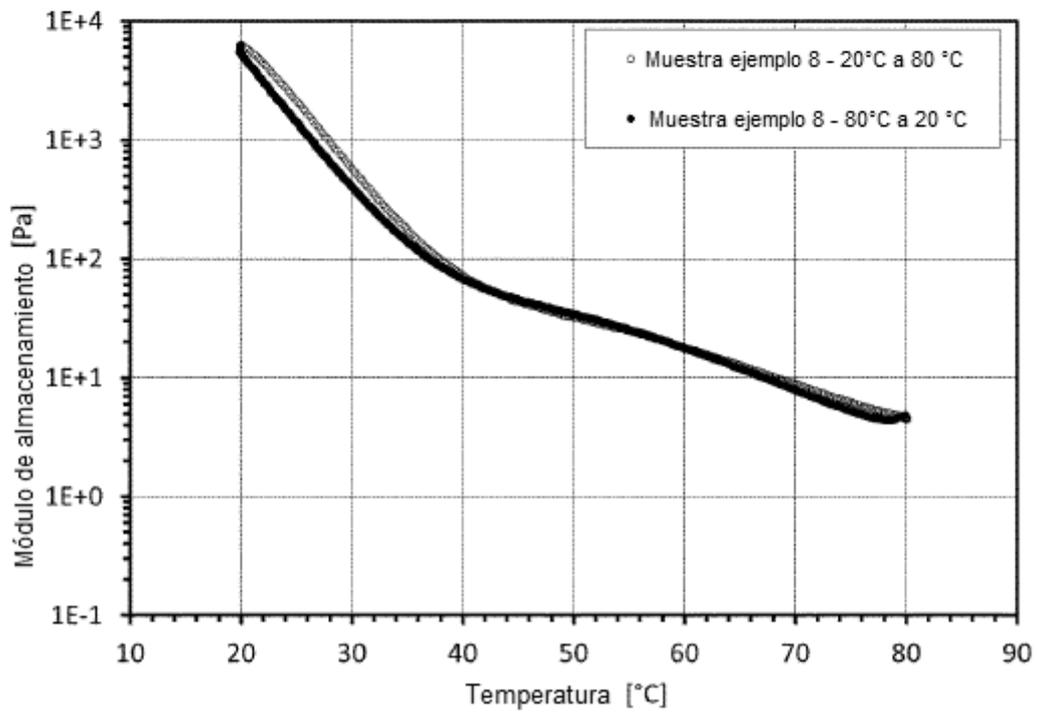


Fig.3

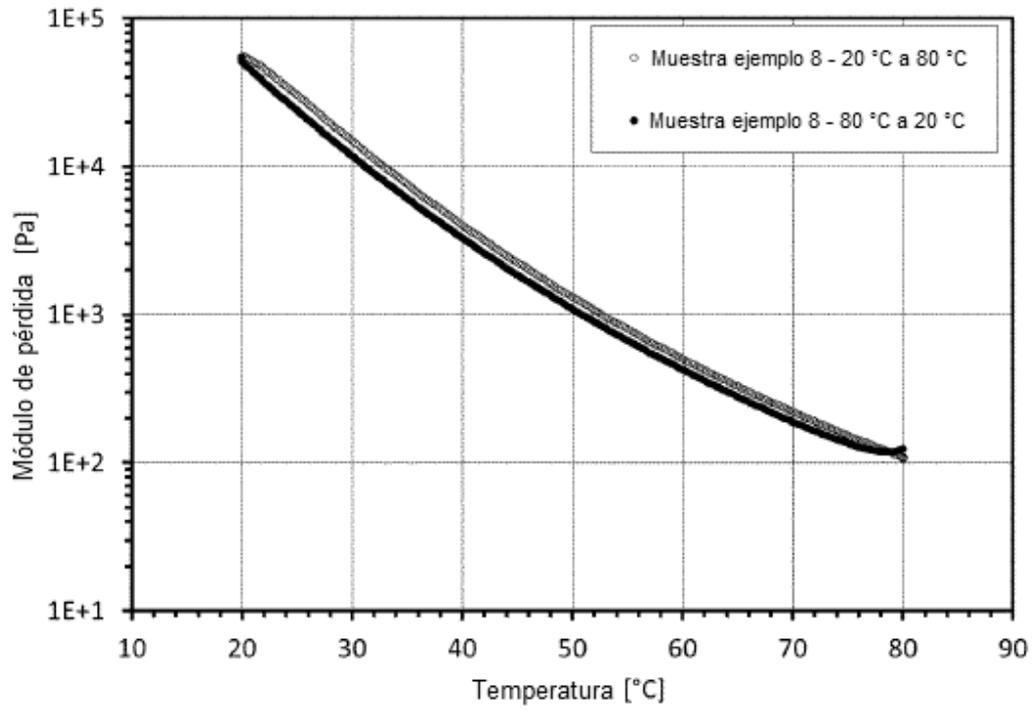


Fig.4

