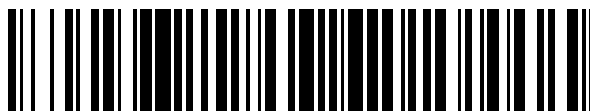


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 919**

51 Int. Cl.:

<b>C08F 220/04</b>	(2006.01)	<b>C08F 220/06</b>	(2006.01)
<b>C08F 222/04</b>	(2006.01)		
<b>C08F 220/38</b>	(2006.01)		
<b>C08F 228/02</b>	(2006.01)		
<b>C08F 216/14</b>	(2006.01)		
<b>C11D 3/37</b>	(2006.01)		
<b>C08F 220/08</b>	(2006.01)		
<b>C08F 222/02</b>	(2006.01)		
<b>C08F 290/06</b>	(2006.01)		
<b>C08F 8/44</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2011 PCT/EP2011/070413**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2012 WO12069365**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2011 E 11793367 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 2643370**

54 Título: **Copolímeros que contienen grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico y grupos de óxido de polialquileno, usados como aditivos inhibidores de incrustaciones para detergentes y agentes limpiadores**

30 Prioridad:

**23.11.2010 EP 10192194**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.03.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DETERING, JUERGEN;  
URTEL, BOLETTE;  
WEBER, HEIKE;  
ETTL, ROLAND;  
GAEDT, TORBEN;  
HEINTZ, EWALD;  
BASTIGKEIT, THORSTEN;  
EITING, THOMAS y  
SENDOR-MUELLER, DOROTA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 746 919 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Copolímeros que contienen grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico y grupos de óxido de polialquileno, usados como aditivos inhibidores de incrustaciones para detergentes y agentes limpiadores

5 La presente invención se refiere a copolímeros que contienen grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico y grupos de óxido de polialquileno, así como a su uso como aditivos inhibidores de incrustaciones para detergentes y agentes limpiadores, en particular para formulaciones detergentes que contienen fosfato y libres de fosfato para lavado en máquinas lavavajillas.

10 Al lavar a máquina, los artículos a lavar deben quedar en un estado limpio sin residuos con una superficie brillante impecable, para lo cual generalmente se debe usar un limpiador, un abrillantador y una sal regeneradora para ablandar el agua. Los detergentes para máquinas lavavajillas "3 en 1" introducidos en el mercado desde 2001 combinan la función de detergente, abrillantador y sal regeneradora en un solo producto. Además de los componentes de limpieza para eliminar las manchas en los artículos a lavar, contienen tensioactivos de enjuague integrados, que durante el ciclo de enjuague y secado aseguran un flujo plano de agua en los vajilla y evitan manchas de cal y agua. Además, tienen componentes para unir los iones de calcio y magnesio que forman la dureza. Esto elimina la necesidad de que el consumidor vuelva a llenar el lavavajillas con el abrillantador y la sal. La incorporación de funciones adicionales (por ejemplo, protección contra la corrosión del vidrio y la protección contra el deslustre de plata) condujo al desarrollo de productos x en 1 (con, por ejemplo, x = 6 o 9) o productos "todo en uno".

20 Los copolímeros de monómeros que contienen grupos carboxilo y monómeros que contienen ácido sulfónico han sido un componente importante de los detergentes para máquinas lavavajillas automáticas que contienen fosfato y los detergentes libres de fosfato durante varios años. Su contribución al rendimiento de limpieza y enjuague y, sobre todo, su contribución a la prevención de incrustaciones en los artículos a lavar aún debe mejorarse.

El documento EP-A-0 778 340 describe el uso de copolímeros de etoxilatos de alcohol alílico y ácido acrílico en composiciones detergentes para máquinas lavavajillas sin fosfato.

25 El documento WO 05/08527 describe copolímeros que contienen grupos ácido sulfónico, la preparación de los copolímeros y su uso como aditivo para detergentes, limpiadores y abrillantadores. Los copolímeros contienen (a) 70 a 100 % en moles de al menos dos monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturados diferentes y (b) 0 a 30 % en moles de uno o más monómeros no iónicos. La introducción de los grupos de ácido sulfónico se lleva a cabo mediante amidación con un ácido amino-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> alcanosulfónico.

30 El documento WO 2005/042684 describe el uso de copolímeros especiales de ácido acrílico, ácido metacrílico y alcoxilatos de ácido acrílico como aditivos inhibidores de incrustaciones en el lavavajillas.

35 El documento DE 102 25 794 describe el uso de copolímeros que contienen grupos de ácido sulfónico de 30 a 95 % en moles de un ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, de 3 a 35 % en moles de al menos un monómero que contiene grupos de ácido sulfónico y de 2 a 35 % en moles de un alcoxilato de ácido (met) acrílico como aditivo inhibidor de incrustaciones al lavado y detergentes. En los ejemplos, se usan copolímeros de ácido (met) acrílico, metacrilato de metoxipoliethylenglicol y sal de sodio del ácido sulfoetilmacrílico. En otro ejemplo, se usa un copolímero binario de ácido acrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

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



como aditivo inhibidor de incrustaciones para los detergentes para máquinas lavavajillas para prevenir la formación de incrustaciones de fosfato de calcio.

45 El documento WO 2010/024468 describe el uso de copolímeros de un monómero que contiene un grupo carboxilato, un polímero que contiene un grupo sulfonato y un etoxilato de alil éter o alcohol alílico que tiene de 1 a 5 grupos de óxido de etileno como aditivo para detergentes y limpiadores. El monómero que contiene un grupo sulfonato preferente es el ácido 2-hidroxi-3-aliloxipropanosulfónico.

El objetivo de la presente invención es proporcionar copolímeros que se distingan por sus propiedades ventajosas de aplicación, en particular por su acción inhibidora de incrustaciones y por su amplia aplicabilidad en el campo de las máquinas lavavajillas en detergentes para máquinas lavavajillas que contienen fosfato y libres de fosfato.

50 El objetivo de la presente invención es, además, proporcionar formulaciones detergentes mejoradas que contienen fosfato y libres de fosfato para el lavado de vajilla en máquinas lavavajillas, que dan un mejor resultado al lavado de vajilla. El objetivo de la presente invención es, en particular, proporcionar tales formulaciones que, sin el uso de abrillantador adicional, den un resultado de vajilla libre de rayas, incrustaciones y gotas.

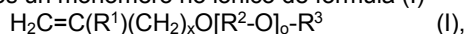
Páginas de descripción personalizadas - copia limpia

El objetivo se logra mediante el uso de copolímeros como aditivos inhibidores de incrustaciones para detergentes y limpiadores, en particular para formulaciones detergentes libres de fosfato o que contienen fosfato para lavado en máquinas lavavajillas, en las que los copolímeros contienen en forma copolimerizada

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

a2) 3 a 60 % en peso de al menos un monómero que contiene ácido sulfónico,

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



10 en la que R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo, R<sup>2</sup> son radicales alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineales o ramificados idénticos o diferentes, que pueden estar dispuestos en forma de bloque o aleatoriamente, y R<sup>3</sup> es hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadena lineal o ramificada, x es 0, 1 o 2 y o es un número natural de > 5 a 50,

a4) 0 a 30 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados adicionales que son polimerizables con a1), a2) y a3),

15 en la que la suma de a1), a2), a3) y a4) asciende al 100 % en peso.

Se ha encontrado que al agregar los copolímeros de acuerdo con la presente invención que contienen grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido sulfónico y grupos de óxido de polialquileo a detergentes para máquinas lavavajillas automáticas que contienen fosfato y libres de fosfato, se puede lograr un excelente rendimiento de limpieza y enjuague, así como una excelente inhibición de las incrustaciones tanto en incrustaciones inorgánicas como orgánicas.

20

El objetivo se logra aún más mediante una formulación detergente para lavado en máquinas lavavajillas que comprende como componentes:

a) 1 a 20 % en peso de al menos un copolímero que contiene en forma copolimerizada,

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

a2) 3 a 60 % en peso de un monómero que contiene ácido sulfónico,

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



30 en la que R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo, R<sup>2</sup> son radicales alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineales o ramificados idénticos o diferentes, que pueden estar dispuestos en forma de bloque o aleatoriamente, y R<sup>3</sup> es hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadena lineal o ramificada, x es 0, 1 o 2 y o es un número natural de > 5 a 50,

a4) 0 a 30 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que son polimerizables con a1), a2) y a3),

en la que la suma de a1), a2), a3) y a4) asciende al 100 % en peso,

35 b) 0 a 20 % en peso del componente a) diferentes policarboxilatos,

c) 0 a 50 % en peso de agente complejante,

d) 0 a 70 % en peso de fosfatos,

e) 0 a 60 % en peso de otros adyuvantes y coadyuvantes,

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

40 g) 0 a 30 % en peso de agente blanqueador, opcionalmente activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo,

h) 0 a 8 % en peso de enzimas,

i) de 0 a 50 % en peso de uno o más aditivos adicionales, tales como tensioactivos aniónicos o iones híbridos, portadores alcalinos, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, materiales de relleno, solventes orgánicos, coadyuvantes de compresión, agentes desintegrantes, espesantes, solubilizantes y agua,

45

en la que la suma de los componentes a) a i) asciende a 100 % en peso.

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

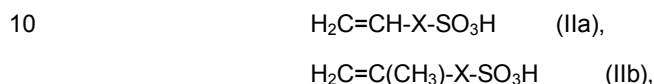
50 Los ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> insaturados adecuados son, en particular, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacónico y

ácido itacónico, así como sus sales solubles en agua. En la medida en que dichos ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> insaturados pueden formar anhídridos, estos también son adecuados como monómeros a1), por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido metacrílico.

5 Los ácidos carboxílicos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> insaturados monoetilénicamente preferentes son el ácido acrílico y el ácido metacrílico, así como sus sales solubles en agua. Las sales solubles en agua son en particular las sales de sodio y potasio de los ácidos.

Como componente a2), el copolímero contiene de 3 a 60 % en peso de al menos un monómero que contiene grupos de ácido sulfónico.

Los monómeros que contienen ácido sulfónico son preferentemente los de las fórmulas (IIa) y (IIb)



en las que X es un grupo espaciador opcional, que puede seleccionarse de -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- con n = 0 a 4, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>-, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-, -C(O)NH-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-, -C(O)NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-, -C(O)NH-CH<sub>2</sub>-, -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- y -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

15 Los monómeros particularmente preferentes que contienen grupos de ácido sulfónico son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico (X = -C(O)NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) - en la fórmula IIa), ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico (X = -C(O)NH-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- en la fórmula IIa), ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS, X = -C(O)NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- en la fórmula IIa), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico (X = -C(O)NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- en la fórmula IIb), ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- en la fórmula IIb), ácido alilsulfónico (X = CH<sub>2</sub> en la fórmula IIa), ácido metilsulfónico (X = CH<sub>2</sub> en la fórmula IIb), ácido aliloxibencenosulfónico (X = -CH<sub>2</sub>-O-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>- en la fórmula IIa), ácido metaloxibencenosulfónico (X = -CH<sub>2</sub>-OC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>- en la fórmula IIb), Ácido-2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico (X = CH<sub>2</sub> en la fórmula IIb), ácido estirenosulfónico (X = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> en la fórmula IIa), ácido vinilsulfónico (X no presente en la fórmula IIa), acrilato de 3-sulfopropilo (X = -C(O)O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- en la fórmula IIa), metacrilato de 2-sulfoetilo (X = -C(O)O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) en la fórmula IIb), metacrilato de 3-sulfopropilo (X = -C(O)O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- en la fórmula IIb), sulfometacrilamida (X = -C(O)NH- en la fórmula IIb), sulfometilmetacrilamida (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>- en la fórmula IIb) así como las sales de dichos ácidos. Las sales adecuadas son generalmente sales solubles en agua, preferentemente las sales de sodio, potasio y amonio de los ácidos mencionados.

30 Son particularmente preferentes el ácido 1-acrilamidopropanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), el ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico 3-(2-hidroxi ácido propenilo) propanosulfónico, metacrilato de 2-sulfoetilo, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico (ALS) y ácido metilsulfónico y sales de dichos ácidos.

35 Los monómeros muy particularmente preferentes que contienen grupos de ácido sulfónico son el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y el ácido alilsulfónico y sus sales solubles en agua, en particular sus sales de sodio, potasio y amonio.

Como componente a3), el copolímero contiene de 3 a 60 % en peso de al menos un monómero no iónico de fórmula (I)



40 en la que R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo, R<sup>2</sup> es un radical alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineal o ramificado idéntico o diferente, que puede estar dispuesto en forma de bloque o aleatoriamente y R<sup>3</sup> es hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadena lineal o ramificada, x es 0, 1, 2 y o representa un número de > 5 a 50,

45 Los radicales alquileo también pueden estar dispuestos en forma de bloque y aleatoriamente, es decir, estar dispuestos en bloques en uno o más bloques de radicales de óxido de alquileo idénticos y junto a uno o más bloques de dos o más radicales de óxido de alquileo diferentes. Esto se engloba en la formulación "en bloque o estadísticamente organizada".

Los monómeros no iónicos preferentes a3) son aquellos basados en alcohol alílico (R<sup>1</sup> = H, x = 1) e isoprenol (R<sup>1</sup> = metilo, x = 2).

50 El monómero no iónico a3) contiene preferentemente en promedio de 8 a 40, más preferentemente de 10 a 30, especialmente de 10 a 25 unidades de óxido de alquileo. El subíndice o en la fórmula (I) se refiere al número promedio de unidades de óxido de alquileo.

Las unidades de óxido de alquileo R<sup>2</sup>-O preferentes son óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y óxido de 1,2-butileno, particularmente preferentes son óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno.

En una realización específica, los monómeros no iónicos a3) contienen solo unidades de óxido de etileno. En una realización específica adicional, los monómeros no iónicos a3) contienen unidades de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno, que pueden disponerse en bloques o aleatoriamente.

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

- 5 Como componente a4), el copolímero puede contener de 0 a 30 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados adicionales que son polimerizables con a1), a2) y a3).

Los ejemplos de otros monómeros etilénicamente insaturados a4) incluyen en consideración acrilamida, t-butilacrilamida, acetato de vinilo, vinil metil éter, hidroxibutil vinil éter, 1-vinilpirrolidona, 1-vinilcaprolactama, 1-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, metilmetacrilato, etilacrilato, isobuteno, diisobuteno, isoprenol, 1-alquenos  
10 tales como 1-octeno, N, N-dimetilacrilamida y estireno.

La proporción de monómeros a1) copolimerizados, en particular de ácido acrílico copolimerizado, ácido metacrílico o una sal soluble en agua de estos ácidos, es preferentemente de 40 a 90 % en peso, más preferentemente de 45 a 85 % en peso y lo más preferentemente de 50 a 85 % en peso. La proporción de monómeros polimerizados a2), en particular el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico copolimerizado, es preferentemente de 4 a 40 % en peso, particularmente preferentemente del 6 al 35 % en peso y particularmente preferentemente de 8 a 32 % en peso. La proporción de unidades de monómero a3) de la fórmula (I) es preferentemente de 4 a 40 % en peso, más preferentemente del 6 al 35 % en peso y en particular de 8 a 32 % en peso.

Si los monómeros a4) están presentes en los copolímeros de acuerdo con la invención, su proporción es preferentemente de hasta 20 % en peso, más preferentemente hasta 15 % en peso y especialmente hasta 10 % en peso.  
20

Los nuevos copolímeros a) generalmente tienen un peso molecular promedio MW de 2000 a 200000 g/mol, preferentemente de 3000 a 100000 g/mol, más preferentemente de 10000 a 50000 g/mol, determinado por cromatografía de permeación en gel a temperatura ambiente con agua como eluyente contra los estándares de poliacrilato.

- 25 Sus valores de K son de 15 a 100, preferentemente de 20 a 80, particularmente preferentemente de 30 a 50, medidos a pH 7 en solución acuosa al 1 % en peso a 25 °C según H. Fikentscher, Cellulose-Chemie Volumen 13, Páginas 58-64 y 71-74 (1932).

Los copolímeros de acuerdo con la invención pueden prepararse por polimerización por radicales libres de los monómeros. Se puede trabajar con todas las polimerizaciones por radicales conocidas. Además de la polimerización en masa, deben mencionarse en particular los procedimientos de polimerización en solución y polimerización en emulsión, prefiriéndose la polimerización en solución.  
30

La polimerización se lleva a cabo preferentemente en agua como disolvente. Sin embargo, también puede llevarse a cabo en disolventes alcohólicos, en particular alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tales como metanol, etanol e isopropanol, o mezclas de estos disolventes con agua.

- 35 Como iniciadores de polimerización son adecuados los compuestos que se descomponen tanto térmicamente, redox-químicamente como fotoquímicamente (fotoiniciadores) y, que, por lo tanto, forman radicales.

Entre los iniciadores de polimerización activables térmicamente, se presenta preferencia a los iniciadores que tienen una temperatura de descomposición en el intervalo de 20 a 180 °C, en particular de 50 a 90 °C. Ejemplos de iniciadores térmicos adecuados son compuestos peroxo inorgánicos, tales como peroxodisulfatos (peroxodisulfato de amonio y preferentemente sodio), peroxosulfatos, percarbonatos y peróxido de hidrógeno; compuestos peroxo orgánicos, tales como peróxido de diacetilo, peróxido de di-terc-butilo, diamilperóxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, bis (o-toloi), peróxido de succinilo, perneodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, perodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo,  
40 hidroperóxido de cumeno, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxidicarbamato de diisopropilo; compuestos azoicos tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis (2-metilbutironitrilo) y diclorhidrato de azobis (2-amidopropano).  
45

Estos iniciadores se pueden usar en combinación con compuestos reductores como sistemas iniciadores/reguladores. Los ejemplos de tales compuestos reductores incluyen compuestos que contienen fósforo tal como ácido fosforoso, hipofosfitos y fosfinatos, compuestos que contienen azufre tal como hidrógeno sulfito de sodio, sulfito de sodio y formaldehído sulfoxilato de sodio así como hidrazina.  
50

Con frecuencia, se usan sistemas iniciadores redox que consisten en un compuesto peroxo, una sal metálica y un agente reductor. Ejemplos de compuestos peroxo adecuados son peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato (como la sal de amonio, sodio o potasio), peroxosulfatos así como compuestos peroxo orgánicos como hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno o peróxido de dibenzoilo. Las sales metálicas adecuadas son especialmente sales  
55

de hierro (II) tales como sulfato de hierro (II) heptahidrato. Los agentes reductores adecuados son sulfito de sodio, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, el hidroximetanosulfonato de sodio, el ácido ascórbico, el ácido iso-ascórbico o sus mezclas.

Son ejemplos de fotoiniciadores adecuados benzofenona, acetofenona, bencildialquilcetona y sus derivados.

5 Preferentemente, se usan iniciadores térmicos, prefiriéndose los compuestos peroxo inorgánicos, en particular el peroxodisulfato de sodio. Los compuestos peroxo se usan particularmente ventajosamente en combinación con agentes reductores que contienen azufre, en particular hidrógeno sulfito de sodio, como el sistema iniciador redox. Cuando se usa este sistema iniciador/regulador, se obtienen copolímeros que contienen como grupos terminales -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup> y/o -SO<sub>4</sub><sup>-</sup>Na<sup>+</sup> y se caracterizan por un poder de limpieza especial y un efecto inhibidor de incrustaciones.

10 Alternativamente, se pueden usar sistemas iniciadores/reguladores que contienen fósforo, por ejemplo. hipofosfitos/fosfinatos.

15 Las cantidades de fotoiniciador o sistema de iniciador/regulador deben coincidir con las sustancias particulares usadas. Si, por ejemplo, se emplea el sistema preferente de peroxodisulfato/sulfito de hidrógeno, este se usa generalmente del 2 al 6 % en peso, preferentemente del 3 al 5 % en peso, de peroxodisulfato y generalmente del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 5 al 10 % en peso, de sulfito de hidrógeno, en cada caso basado en los monómeros a1), a2) a3) y opcionalmente a4) usados.

20 Si se desea, también se pueden usar reguladores de polimerización. Son adecuados, por ejemplo, compuestos de azufre tales como mercaptoetanol, 2-etilhexil tioglicolato, ácido tioglicólico y dodecilmercaptano. Cuando se usan reguladores de polimerización, su cantidad usada es usualmente de 0,1 a 15 % en peso, preferentemente de 0,1 a 5 % en peso y particularmente preferentemente de 0,1 a 2,5 % en peso, basado en monómeros a1), a2) a3) y opcionalmente a4).

La temperatura de polimerización es usualmente de 20 a 200 °C, preferentemente de 20 a 150 °C y particularmente preferentemente de 20 a 120 °C.

25 La polimerización puede llevarse a cabo bajo presión atmosférica, pero preferentemente se lleva a cabo en el sistema cerrado bajo presión autógena en evolución.

Los copolímeros se pueden obtener en estado ácido, pero también si se desea para la aplicación, pueden neutralizarse o neutralizarse parcialmente mediante la adición de bases, en particular hidróxido de sodio, ya sea durante la polimerización o bien después de la finalización de la polimerización. El pH preferente de las soluciones acuosas de copolímero está en el rango de 3 a 8,5.

30 Los copolímeros usados en la presente invención pueden usarse directamente en forma de la solución acuosa obtenida por polimerización en solución en agua en preparación o en forma seca (obtenida, por ejemplo, por secado por pulverización, granulación por pulverización, secado por pulverización fluidizado, secado en tambor o liofilización).

35 Además del componente a), las formulaciones detergentes de acuerdo con la invención pueden contener como componente b) 0 a 20 % en peso del componente a) varios policarboxilatos. Estos pueden ser hidrófilos o hidrófobos modificados. Si el componente a) contiene varios policarboxilatos, estos generalmente están contenidos en cantidades de 0,1 a 20 % en peso.

40 Son adecuadas las sales de metales alcalinos de homo y copolímeros de ácido acrílico o ácido metacrílico. Para la copolimerización, son adecuados los ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido itacónico y ácido citracónico. Un polímero adecuado es en particular el ácido poliacrílico, que preferentemente tiene una masa molar de 2000 a 40 000 g/mol. Debido a su solubilidad superior, el ácido poliacrílico de cadena corta, que tiene masas molares de 2000 a 10 000 g/mol, en particular de 3000 a 8000 g/mol, puede preferirse de este grupo. También son adecuados los policarboxilatos copoliméricos, en particular los del ácido acrílico con ácido metacrílico y del ácido acrílico o ácido metacrílico con ácido maleico y/o ácido fumárico.

45 También es posible usar copolímeros de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácidos C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> monoetilénicamente insaturados -mono o dicarboxílicos o sus anhídridos, tal como ácido maleico, anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico, con al menos un hidrofílico como un hidrofóbico modificado con un monómero hidrofílico como se enumeran a continuación.

50 Los monómeros hidrófobos adecuados son, por ejemplo, isobuteno, diisobuteno, buteno, penteno, hexeno y estireno, olefinas que tienen 10 o más átomos de carbono o mezclas de los mismos, por ejemplo 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. 1-eicosa, 1-docosa, 1-tetracosa y 1-hexacosa, C<sub>22</sub>-alfa-olefina, una mezcla de C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>-alfa-olefinas y poliisobuteno con un promedio de 12 a 100 átomos de carbono.

Los monómeros hidrófilos adecuados son monómeros que tienen grupos sulfonato o fosfonato, así como monómeros no iónicos que tienen función hidroxilo u grupos de óxido de alquileo. Los ejemplos que se pueden mencionar son: alcohol alílico, isoprenol, metoxipoli(etilenglicol)(met)acrilato, metoxipoli(propilenglicol)(met)acrilato, metoxipoli(butilenglicol)(met)acrilato, metoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno)(met)acrilato, etoxipoli(etilenglicol)(met)acrilato, etoxipoli(propilenglicol)(met)acrilato, etoxipoli(butilenglicol)(met)acrilato, etoxipoli(óxido de propileno-co-óxido de etileno)(met)acrilato. Los polialquilenglicoles contienen de 3 a 50, en particular de 5 a 40 y especialmente de 10 a 30 unidades de óxido de alquileo.

Los monómeros particularmente preferentes que contienen grupos de ácido sulfónico son ácido 1-acrilamido-1-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-propanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido metaloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, 3-sulfopropilacrilato, 2-sulfoetilmetacrilato, 3-sulfopropilmetacrilato, sulfometacrilamida, así como sales de dichos ácidos, tales como sus sales de sodio, potasio o amonio.

Los monómeros que contienen grupos fosfonato particularmente preferentes son el ácido vinilfosfónico y sus sales.

Además, también se pueden usar polímeros anfóteros y catiónicos.

Como componente c), las formulaciones detergentes de acuerdo con la invención pueden contener de 0 a 50 % en peso de uno o más agentes complejantes. Si están contenidos agentes complejantes, estos están contenidos en cantidades de 0,1 a 50 % en peso, preferentemente de 1 a 45 % en peso y particularmente preferentemente de 1 a 40 % en peso. Los agentes complejantes preferentes se seleccionan del grupo constituido por ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético y ácido metilglicindiacético, ácido diacético, ácido glutámico, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiamino disuccínico, ácido diacético, ácido aspártico, así como sales de los mismos. Los agentes complejantes particularmente preferentes c) son el ácido metilglicinacético y sus sales.

Como componente d), el agente de limpieza de acuerdo con la invención puede contener de 0 a 70 % en peso de fosfatos. Si el agente de limpieza contiene fosfatos, generalmente los contiene en cantidades de 1 a 70 % en peso, preferentemente de 5 a 60 % en peso, particularmente preferentemente de 20 a 55 % en peso.

Entre la gran cantidad de fosfatos disponibles comercialmente, los fosfatos de metales alcalinos, con especial preferencia por el trifosfato pentasódico o pentapotásico (tripolifosfato de sodio o potasio), son de gran importancia en la industria de los agentes de lavado y limpieza.

Los fosfatos adecuados para detergentes para máquinas lavavajillas son, en particular, fosfatos de metales alcalinos y fosfatos de metales alcalinos poliméricos, que pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio o potasio alcalinas, neutras o ácidas. Ejemplos de tales fosfatos son el fosfato trisódico, el difosfato tetrasódico, el dihidrógeno difosfato disódico, el tripolifosfato pentasódico, el llamado hexametáfosfato de sodio, el fosfato trisódico oligomérico que tiene un grado de oligomerización de 5 a 1000, preferentemente de 5 a 50, y las sales de potasio correspondientes o mezclas de hexametáfosfato de sodio y sus sales de potasio correspondientes, o las mezclas de sus sales de sodio y potasio. Particularmente preferentes son las sales de tripolifosfato.

Como componente e), el agente de limpieza de acuerdo con la invención puede contener de 0 a 60 % en peso de adyuvante y coadyuvante. Si el detergente contiene adyuvantes y coadyuvantes, generalmente los contiene en cantidades de 0,1 a 60 % en peso. Los adyuvantes y coadyuvantes son sustancias solubles o insolubles en agua cuyo objetivo principal es la unión de iones de calcio y magnesio.

Estos pueden ser ácidos carboxílicos de bajo peso molecular así como sus sales, tales como citratos alcalinos, especialmente citrato trisódico anhidro o citrato trisódico dihidrato, succinatos de metales alcalinos, malonatos de metales alcalinos, sulfonatos de ácidos grasos, oxidisuccinatos, alquil o alquenoil disuccinatos, ácidos glucónicos, oxadiacetatos, carboximetiloxisuccinatos, tartrato monosuccinato, tartrato disuccinato, tartrato monoacetato, tartrato diacetato y ácido  $\alpha$ -hidroxipropiónico.

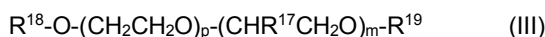
Otra clase de sustancias con propiedades coadyuvantes que pueden estar presentes en los agentes de limpieza de acuerdo con la invención son los fosfonatos, que son, en particular, fosfonatos de hidroxialcano o aminoalcano. Entre los fosfonatos de hidroxialcano, el 1-hidroxietano-1,1-difosfonato (HEDP) es de particular importancia como co-adyuvante. Se usa preferentemente como la sal de sodio, la sal disódica neutra y la sal tetrasódica alcalina (pH 9). Los aminoalcanofosfonatos preferentes son el tetrametilenfosfonato de etilendiamina (EDTMP), el fosfonato de dietilentriaminapentametileno (DTMWP) así como sus homólogos superiores en cuestión. Están preferentemente en forma de sales de sodio que reaccionan neutras, p. como la sal hexasódica de EDTMP o como la sal hepta y octasodio de DTMWP. El adyuvante usado aquí es preferentemente HEDP de la clase de fosfonatos. Los aminoalcanofosfonatos también tienen una pronunciada capacidad de unión de metales pesados. Por consiguiente, en particular si los agentes también contienen blanqueador, puede ser preferible usar aminoalcanofosfonatos, en particular DTMWP, o usar mezclas de los fosfonatos mencionados.

Otra clase de sustancias en el sistema de adyuvantes son los silicatos. Pueden contener silicatos cristalinos en capas que tienen la fórmula general  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x} + 1 \text{ yH}_2\text{O}$ , donde M es sodio o hidrógeno, x es un número de 1,9 a 22, preferentemente de 1,9 a 4, con valores particularmente preferentes para x 2, 3 o 4 e y es un número de 0 a 33, preferentemente de 0 a 20. Además, se usan silicatos de sodio amorfos que tienen una proporción  $\text{SiO}_2: \text{Na}_2\text{O}$  de 1 a 3,5, preferentemente de 1,6 a 3 y especialmente de 2 a 2,8.

Además, se usan carbonatos y bicarbonatos, de los cuales se prefieren las sales de metales alcalinos, en particular las sales de sodio.

Como componente f), las formulaciones detergentes de acuerdo con la invención contienen de 0,1 a 20 % en peso de tensioactivos no iónicos, generalmente tensioactivos no iónicos débiles o de baja espuma. Estos están preferentemente presentes en proporciones de 0,1 a 15 % en peso, particularmente preferentemente de 0,25 a 10 % en peso.

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



en la que  $\text{R}^{18}$  es un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 8 a 22 átomos de carbono,

$\text{R}^{17}$  y  $\text{R}^{19}$  son independientemente hidrógeno o un radical alquilo lineal o ramificado que tiene 1-10 átomos de carbono o H, en la que  $\text{R}^{17}$  es preferentemente metilo, p y m son independientemente 0 a 300. Preferentemente, p = 1-100 y m = 0-30.

Los tensioactivos de fórmula (III) pueden ser tanto copolímeros aleatorios como copolímeros de bloque, preferentemente copolímeros de bloque.

También es posible usar copolímeros di y multibloques compuestos de óxido de etileno y óxido de propileno, que están disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre de Pluronic® (BASF SE) o Tetronic® (BASF Corporation). Además, se pueden usar productos de reacción de ésteres de sorbitán con óxido de etileno y/u óxido de propileno. También son adecuados los óxidos de amina o los glucósidos de alquilo. El documento EP-A 851 023 así como el documento DE-A 198 19 187 proporcionan una visión general de los tensioactivos no iónicos adecuados.

También puede contener mezclas de varios tensioactivos no iónicos diferentes.

Como componente g), las formulaciones detergentes de acuerdo con la invención pueden contener de 0 a 30 % en peso de agente blanqueador, opcionalmente activadores de blanqueo y opcionalmente catalizadores de blanqueo. Si las formulaciones detergentes contienen blanqueadores, activadores de blanqueo o catalizadores de blanqueo, los contienen en cantidades de 0,1 a 30 % en peso, preferentemente de 1 a 30 % en peso y más preferentemente de 5 a 30 % en peso.

Los agentes blanqueadores se subdividen en agentes blanqueadores de oxígeno y agentes blanqueadores que contienen cloro. Como blanqueadores de oxígeno se usan perboratos de metales alcalinos y sus hidratos así como percarbonatos de metales alcalinos. Los agentes de blanqueo preferentes en la presente son perborato de sodio en forma de mono o tetrahidrato, percarbonato de sodio o hidratos de percarbonato de sodio.

También se pueden usar como agentes blanqueadores de oxígeno los persulfatos y el peróxido de hidrógeno.

Los blanqueadores de oxígeno típicos también son perácidos orgánicos tales como ácido perbenzoico, ácido peroxialfa-naftoico, ácido peroxiláurico, ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperoxiacaproico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxisoftálico o 1,4-decildidroxidiácido-diaciduro-2-decildidroxibutano.

Además, los siguientes blanqueadores de oxígeno también se pueden usar en la formulación detergente: peroxiácidos catiónicos descritos en los documentos US 5.422.028, US 5.294.362 así como US 5.292.447, y sulfonil peroxiácidos descritos en la solicitud de patente US 5.039.447.

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

Los agentes blanqueadores que contienen cloro se usan en cantidades generalmente de 0,1 a 20 % en peso, preferentemente de 0,2 a 10 % en peso, particularmente preferentemente de 0,3 a 8 % en peso, con base en la formulación detergente total.



Además, se pueden agregar estabilizadores de blanqueo tal como fosfonatos, boratos, metaboratos, metasilicatos o sales de magnesio en pequeñas cantidades.

5 Los activadores de blanqueo son compuestos que, bajo condiciones de perhidrólisis, producen ácidos peroxocarboxílicos alifáticos preferentemente con 1 hasta 10 átomos de carbono, especialmente de 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico sustituido. También son adecuados los compuestos que contienen uno o más grupos N u O-acilo y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos, por ejemplo, sustancias de la clase de anhídridos, ésteres, imidas, imidazoles acilados u oximas. Los ejemplos son tetraacetiletilendiamina (TAED), tetraacetilmetilendiamina (TAMD), tetraacetilglicolurilo (TAGU), tetraacetilhexilendiamina (TAHD), N-acilimidias como N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados tales como n-nonanoilo o isononanoiloxibencenosulfonatos (n- o iso-NOBS), pentaacetilglucosa (PAG), 1,5-diacetil-2,2-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT) o anhídrido isatoico (ISA) También son adecuados como activadores del blanqueador los quats de nitrilo, tales como, por ejemplo, sales de N-metil-morfolinio-acetonitrilo (sales de MMA) o sales de acetonitrilo de trimetilamonio (sales de TMAQ).

15 Los activadores de blanqueo adecuados son preferentemente del grupo que consiste en alquilendiaminas poliaciladas, particularmente preferentemente TAED, N-acilimidias, particularmente preferentemente NOSI, fenolsulfonatos acilados, más preferentemente n- o iso-NOBS, MMA y TMAQ.

Los activadores de blanqueo se usan en cantidades generalmente de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente de 1 a 9 % en peso, particularmente preferentemente de 1,5 a 8 % en peso, basado en la formulación detergente total.

20 Además de los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar, también se pueden incluir los llamados catalizadores de blanqueo. Estas sustancias son sales de metales de transición o complejos de metales de transición que mejoran el blanqueo, como los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio o molibdeno-selenio o complejos de carbonilo. Los complejos de manganeso, hierro, cobalto, rutenio, molibdeno, titanio, vanadio y cobre con ligandos de trípode que contienen nitrógeno, así como complejos de cobalto, hierro, cobre y rutenio-amina también pueden usarse como catalizadores de blanqueo.

25 Como componente h), las formulaciones detergentes de acuerdo con la invención pueden contener de 0 a 8 % en peso de enzimas. Si las formulaciones detergentes contienen enzimas, generalmente las contienen en cantidades de 0,1 a 8 % en peso. Se pueden agregar enzimas al detergente para aumentar el rendimiento de los detergentes o para proporcionar un rendimiento de limpieza equivalente en condiciones más suaves. Las enzimas más comúnmente usadas incluyen lipasas, amilasas, celulasas y proteasas. Además, por ejemplo, se pueden usar esterases, pectinasas, lactasas y peroxidases.

30 Además, los agentes de limpieza de acuerdo con la invención como componente i) 0 a 50 % en peso de uno o más de otros aditivos tales como tensioactivos aniónicos o de ion híbrido, portadores alcalinos, inhibidores de corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, materiales de relleno, disolventes orgánicos, adyuvantes de compresión, desintegrantes, espesante, espesante, solubilizante y agua incluida. Si la formulación detergente contiene otros aditivos, estos generalmente están contenidos en cantidades de 0,1 a 50 % en peso.

Las formulaciones pueden contener tensioactivos aniónicos o de ion híbrido, preferentemente mezclados con tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos aniónicos y de ion híbrido adecuados se mencionan en EP-A 851023 así como DE-A 19819187.

40 Como constituyentes adicionales de la formulación detergente, pueden estar presentes portadores alcalinos. Además de los carbonatos de amonio o metal alcalino, los carbonatos de amonio o metal alcalino y los sesquicarbonatos de amonio o metal alcalino ya mencionados en los adyuvantes, también es posible usar como portadores alcalinos de hidróxidos de amonio o metal alcalino, silicatos de amonio o metal alcalino y amonio o silicatos de metal alcalino, así como mezclas de las sustancias mencionadas anteriormente.

45 Como inhibidores de la corrosión, es posible usar protectores de plata del grupo de los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y las sales o complejos de metales de transición.

Los inhibidores de la corrosión del vidrio se usan para prevenir la corrosión del vidrio, que se manifiesta por opacidad, iridiscencia, rayas y líneas en los vidrios. Los inhibidores de corrosión de vidrio preferentes son del grupo de sales y complejos de magnesio-zinc y bismuto.

50 Los aceites de parafina y los aceites de silicona pueden usarse opcionalmente como antiespumantes y para la protección de superficies de plástico y metal. Los antiespumantes se usan generalmente en proporciones de 0,001 % en peso a 5 % en peso. Además, pueden agregarse colorantes a la formulación detergente de la presente invención tales como azul patente, conservantes como Kathon CG, perfumes y otros perfumes.

Un material de relleno adecuado es, por ejemplo, sulfato de sodio.

Las formulaciones detergentes de acuerdo con la invención pueden proporcionarse en forma líquida o sólida, monofásica o multifásica, como comprimidos o en forma de otras unidades de dosificación, envasadas o no envasadas.

La presente invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

## 5 Ejemplos

La determinación de los pesos moleculares se lleva a cabo en todos los casos por cromatografía de permeación en gel (GPC). Para ello se operan 2 columnas (Suprema Linear M) y una precolumna (precolumna Suprema) todas de la marca Suprema-Gel (HEMA) de la empresa Polymer Standard Services (Mainz, Alemania) a 35°C con un caudal de 0,8 ml/min. El eluyente es la solución acuosa tamponada a pH 7 de TRIS suplementada con NaCl 0,15 M y NaN<sub>3</sub> 0,01 M. La calibración se realizó con un estándar de Na-PAA, cuya curva de distribución de peso molecular integral se determinó mediante dispersión de luz láser SEC, de acuerdo con el procedimiento de calibración de M.J.R. Cantow y col. (J. Polym. Sci., A-1, 5 (1967) 1391-1394), pero sin la corrección de concentración propuesta allí. Todas las muestras se ajustaron a pH 7 con una solución de hidróxido de sodio al 50 %, una porción de esta solución se diluyó con agua desionizada hasta un contenido de sólidos de 1,5 mg/ml y se agitó durante 12 horas. Posteriormente, las muestras fueron filtradas. Se inyectaron 100 ml cada uno usando un Sartorius Minisart RC 25 (0,2 mm).

### Ejemplo comparativo V1

En un reactor, se colocaron 503,9 g de agua desionizada junto con 2,36 g de una solución acuosa de ácido fosfórico al 50 % en peso. La mezcla se calentó luego a una temperatura interna de 100 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esta temperatura se agregaron simultáneamente 58,9 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 10,0 % en peso, 39,2 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso y 394,0 g de una mezcla que consiste en 10,9 % en peso de ácido acrílico destilado, 11,2 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol (MW = 1086 g/mol), 11,9 % en peso de ácido metacrílico destilado, 4,5 % en peso de sal sódica de ácido 2-sulfoetilmacrílico y 61,5 % de agua desionizada, por separado y en paralelo con agitación. La mezcla de monómeros se añadió dentro de las 5 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de las 5,25 horas y el bisulfito de sodio dentro de las 5 horas. Posteriormente, la polimerización se continuó a 100 °C durante otras 2 horas. Luego se enfrió a temperatura ambiente y luego se ajustó a un pH de 7,4 con 90,0 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso. Se determinaron el pH y el valor K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$  así como el contenido de sólidos y se evaluó visualmente la mezcla del producto.

### Ejemplo comparativo V2

En un reactor, se colocaron 904,6 g de agua desionizada junto con 2,36 g de una solución acuosa de ácido fosfórico al 50 % en peso. La mezcla se calentó luego a una temperatura interna de 100 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esta temperatura se agregaron simultáneamente 117,8 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 10,2 % en peso, 78,4 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso y 752,8 g de una mezcla que consiste en 11,4 % en peso de ácido acrílico destilado, 11,8 % en peso de metacrilato de metoxipolietilenglicol (MW = 1086 g/mol), 12,5 % en peso de ácido metacrílico destilado y 64,3 % en peso de agua desmineralizada y 140,8 g de una solución 25 % en peso de vinil sulfonato de sodio, por separado y en paralelo con agitación. La mezcla de monómeros se añadió dentro de las 5 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de las 5,25 horas y el bisulfito de sodio dentro de las 5 horas. Posteriormente, la polimerización se continuó a 100 °C durante otras 2 horas. Luego se enfrió a temperatura ambiente y luego se ajustó a un pH de 7,2 con 1 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso. Se determinaron el pH y K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se evaluó visualmente la mezcla del producto.

### **Ejemplo 1**

En un reactor, se colocaron inicialmente 225,0 g de agua desionizada junto con 225,0 g de un alcoxilato de alcohol alílico de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_{4,1})(\text{EO}_{12,3}\text{PO}_{5,5})-\text{H}$ . La mezcla se calentó luego a una temperatura interna de 90 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esta temperatura, se agregaron simultáneamente, 107,1 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso, 46,9 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso y 994,8 g de una mezcla constituida por 30,1 % en peso de ácido acrílico destilado, 22,9 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 0,006 % en peso de solución de 4-metoxifenol, 4,4 % en peso de solución de hidróxido de sodio y 42,6 % en peso de agua desmineralizada por separado y en paralelo con agitación. La mezcla de monómeros se añadió dentro de las 3 horas, peroxodisulfato de sodio dentro de las 4,5 horas y bisulfito de sodio dentro de las 2,75 horas. Después del final de la alimentación de monómero, se añadieron 110,0 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso en el transcurso de 1,5 horas a una temperatura interna de 90 °C. La mezcla se polimerizó luego a 90 °C durante 1 hora. Posteriormente, se añadieron 382,7 g de agua desmineralizada mientras la solución de polímero se enfriaba a temperatura ambiente. Se determinaron el pH y el valor K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se evaluó visualmente la mezcla del producto.

### **Ejemplo 2**

En un reactor, se colocaron 300,0 g de agua desionizada junto con 120,0 g de alcoxilato de alcohol alílico de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_{4,1})(\text{EO}_{12,3}\text{PO}_{5,5})-\text{H}$ . La mezcla se calentó luego a una temperatura interna de 90 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esta temperatura se añadieron simultáneamente 85,7 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso, 45,0 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso y 880,5 g de una mezcla que consiste en 40,9 % en peso ácido acrílico destilado, 13,8 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 0,003 % en peso de solución de 4-metoxifenol, 5,3 % en peso de solución de hidróxido de sodio y 40,0 % en peso de agua desionizada por separado y en paralelo con agitación. La mezcla de monómeros se añadió dentro de las 3 horas, peroxodisulfato de sodio dentro de las 4,5 horas y bisulfito de sodio dentro de las 2,75 horas. Después del final de la alimentación de monómero, se añadieron 148,9 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso dentro de 1,5 horas a 90 °C de temperatura interna. La mezcla se polimerizó luego a 90 °C durante 1 hora. Posteriormente, se añadieron 132,7 g de agua desionizada mientras la solución de polímero se enfriaba a temperatura ambiente. Se determinaron el pH y el valor K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se evaluó visualmente la mezcla del producto.

### Ejemplo 3

En un reactor, se colocaron 300,0 g de agua desionizada junto con 60,0 g de alcoxilato de alcohol alílico de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_{4,1})(\text{EO}_{12,3}\text{PO}_{5,5})-\text{H}$ . La mezcla se calentó luego a una temperatura interna de 90 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esta temperatura se añadieron simultáneamente 85,7 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso, 75,0 g de una solución de bisulfito de sodio al 40 % en peso y 915,3 g de una mezcla que consta de 52,4 % en peso de ácido acrílico destilado, 6,6 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 0,002 % en peso de solución de 4-metoxifenol, 2,5 % en peso de solución de hidróxido de sodio y 38,5 % en peso de agua desmineralizada por separado y en paralelo con agitación. La mezcla de monómeros se añadió dentro de las 3 horas, peroxodisulfato de sodio en 4,5 horas y bisulfito de sodio dentro de las 2,75 horas. Después del final del monómero, se alimentan 148,9 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso dentro de las 1,5 horas a una temperatura interna de 90 °C. La mezcla se polimerizó luego a 90 °C durante 1 hora. Posteriormente, se añadieron 132,7 g de agua desionizada mientras la solución de polímero se enfriaba a temperatura ambiente. Se determinaron el pH y el valor K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se evaluó visualmente la mezcla del producto.

### Ejemplo 4

En un reactor, se colocaron 225,0 g de agua desionizada junto con 225,0 g de alcoxilato de alcohol alílico de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_{4,1})(\text{EO}_{12,3}\text{PO}_{5,5})-\text{H}$ . Luego se calentó a 90 °C de temperatura interna en atmósfera de nitrógeno. A esta temperatura, simultáneamente, 112,0 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso, 103,1 g de una solución de bisulfito de sodio al 40 % en peso y 931,4 g de una mezcla constituida por 48,3 % en peso de ácido acrílico destilado, 8,1 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 0,002 % en peso de solución de 4-metoxifenol, 3,1 % en peso de solución de hidróxido de sodio y 40,5 % en peso de agua desmineralizada añadido por separado y en paralelo con agitación. La mezcla de monómeros se añadió dentro de las 3 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de las 4,5 horas y el bisulfito de sodio dentro de las 2,75 horas. Después del final de la alimentación de monómero, se añadieron 188,7 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso en el transcurso de 1,5 horas a una temperatura interna de 90 °C. Posteriormente, la polimerización se continuó a 90 °C durante 1 hora. Posteriormente, se añadieron 350,0 g de agua desionizada y la solución de polímero se enfrió a temperatura ambiente. Se determinaron el pH y el valor K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se evaluó visualmente la mezcla del producto.

### Ejemplo 5

En un reactor, se colocaron 150,0 g de agua desionizada junto con 50,0 g de alcoxilato de alcohol alílico de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_{16})-\text{H}$ . La mezcla se calentó luego a una temperatura interna de 90 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esta temperatura fueron simultáneamente 214,0 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso, 50,0 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso y 818,7 g de una mezcla de 36,7 % de ácido acrílico destilado, 18,5 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 0,001 % en peso de solución de 4-metoxifenol, 7,5 % en peso de solución de hidróxido de sodio y 37,7 % en peso de agua desmineralizada por separado y en paralelo con agitación. La mezcla de monómeros se añadió dentro de las 3 horas, peroxodisulfato de sodio dentro de las 4,5 horas y bisulfito de sodio dentro de las 2,75 horas. Después del final de la alimentación de monómero, se añadieron 162,2 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso dentro de 1,5 horas a una temperatura interna de 90 °C. La mezcla se polimerizó luego a 90 °C durante 1 hora. Posteriormente, la solución de polímero se enfrió a temperatura ambiente. Se determinaron el pH y el valor K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se evaluó visualmente la mezcla del producto.

### Ejemplo 6

En un reactor, se colocaron 250,0 g de agua desionizada junto con 50,0 g de alcoxilato de alcohol alílico de la fórmula  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_{7,7}\text{PO}_{3,0})-\text{H})$ . La mezcla se calentó luego a una temperatura interna de 90 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. A esta temperatura se agregaron simultáneamente 75,0 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso, 50,0 g de una solución acuosa de hipofosfito de sodio al 30,7 % en peso y

760,4 g de una mezcla que consiste en 39,5 % en peso de ácido acrílico destilado, 20,0 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 0,002 % en peso de solución de 4-metoxifenol, 7,6 % en peso de solución de hidróxido de sodio y 32,9 % en peso de agua desionizada, por separado y en paralelo bajo agitación. La mezcla de monómeros se añadió dentro de las 3 horas, el peroxodisulfato de sodio dentro de las 4,5 horas y bisulfito de sodio dentro de las 2,75 horas. Después del final de la alimentación de monómero, se añadieron 120,0 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso durante 1,5 horas a una temperatura interna de 90 °C. Posteriormente, la polimerización se continuó a 90 °C durante 1 hora. Posteriormente, se añadieron 75,0 g de agua desmineralizada mientras se enfriaba la solución de polímero a temperatura ambiente. Se determinaron el pH y el valor K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se evaluó visualmente la mezcla del producto.

#### Ejemplo 7

En un reactor, se colocaron 250,0 g de agua desionizada junto con 50,0 g de alcoxilato de alcohol alílico de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{EO}_6)(\text{EO}_{5,1}\text{PO}_{3,6})-\text{H}$ . Luego se calentó a 90 °C de temperatura interna en atmósfera de nitrógeno. A esta temperatura se agregaron simultáneamente 75,0 g de una solución acuosa de peroxodisulfato de sodio al 7 % en peso, 50,0 g de una solución acuosa de bisulfito de sodio al 40 % en peso y 760,4 g de una mezcla que consiste en 39,4 % en peso de ácido acrílico destilado, 19,9 % en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, 0,002 % en peso de solución de 4-metoxifenol, 7,6 % en peso de solución de hidróxido de sodio y 33,1 % en peso de agua desionizada, por separado y en paralelo bajo agitación. La mezcla de monómeros se añadió dentro de las 3 horas, peroxodisulfato de sodio dentro de las 4,5 horas y bisulfito de sodio dentro de 2,75 horas. Después del final de la alimentación de monómero, se añadieron 132,0 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 50 % en peso durante 1,5 horas a una temperatura interna de 90 °C. La mezcla se polimerizó luego a 90 °C durante 1 hora. Posteriormente, se añadieron 50,0 g de agua desionizada mientras la solución de polímero se enfriaba a temperatura ambiente. Se determinaron el pH y el valor K, los pesos moleculares  $M_n$  y  $M_w$ , así como el contenido de sólidos y se evaluó visualmente la mezcla del producto.

#### Ejemplo 8

En un reactor de vidrio equipado con agitador, termómetro, electrodo de pH y varios alimentadores, se añadieron 30 g de agua desionizada, 59 g de una solución acuosa de alilsulfonato de sodio (35 % en peso de alilsulfonato de sodio) y 0,01 g de sulfato ferroso heptahidratado inicialmente cargado y templado a una temperatura de inicio de polimerización de 20 °C (original). En un recipiente de alimentación separado, se mezclaron homogéneamente 72 g de ácido acrílico con 72 g de agua desionizada (solución A). En otro recipiente de alimentación separado, se mezclaron homogéneamente 10,5 g de isoprenol polietilenglicol de fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{EO}_{11,3})-\text{H}$  con 10,5 g de agua desionizada (solución B). A la solución B, después de mezclar, se añadieron 0,75 g de 2-mercaptoetanol. Paralelamente, se preparó una tercera solución de 5 g de hidroximetanosulfonato de sodio (Brüggolit SFS Fa. Brüggemann GmbH) en 45 g de agua (solución C).

Después de preparar las soluciones A, B y C, se añadieron 6 g de peróxido de hidrógeno (30 % en peso en agua) a la mezcla original. Al mismo tiempo, se inició la adición de la solución A, la solución B y la solución C a la mezcla original con agitación.

La solución A se añadió durante 60 minutos a una velocidad de dosificación de 144 g/h.

La solución B se añadió durante el período establecido de 60 minutos en paralelo a una velocidad de dosificación de 21,75 g/h.

La solución C se añadió durante el período de 60 minutos en paralelo con una velocidad de dosificación de 10 g/h. Posteriormente, la velocidad de dosificación de la solución C se aumentó a 50 g/h y se bombeó durante un período de 10 minutos con agitación en la mezcla original. Después de completar la adición de las soluciones A, B y C, no se encontró peróxido en el recipiente de reacción.

Posteriormente, la solución de polímero resultante se ajustó a un pH de 2,6 con aproximadamente 2,8 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso.

El copolímero resultante se obtuvo en una solución incolora que tenía un contenido de sólidos del 37,0 %. El peso molecular promedio del copolímero fue de  $M_w$  18,000 g/mol.

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

La composición de los polímeros se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Composición monomérica de los polímeros	Proporciones de los monómeros [ % en peso]
V1	AS/MAS/SEMA/MPEGMA(1000)	28,3 : 31,0 : 29,2 : 11,6
V2	AS/MAS/VS/MPEGMA(1000)	28,3 : 31,0 : 29,2 : 11,6
1	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>4,1</sub> )(EO <sub>12,3</sub> PO <sub>5,5</sub> )-H	40 : 30 : 30
2	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>4,1</sub> )(EO <sub>12,3</sub> PO <sub>5,5</sub> )-H	60 : 20 : 20
3	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>4,1</sub> )(EO <sub>12,3</sub> PO <sub>5,5</sub> )-H	80 : 10 : 10
4	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>4,1</sub> )(EO <sub>12,3</sub> PO <sub>5,5</sub> )-H	60 : 10 : 30
5	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>16</sub> )-H	60 : 30 : 10
6	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>7,7</sub> PO <sub>3,0</sub> )-H	60 : 30 : 10
7	AS/AMPS/CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O-(EO <sub>6,0</sub> )(EO <sub>5,1</sub> PO <sub>3,6</sub> )-H	60 : 30 : 10
8	AS/IPEG500/ALS	60 : 20 : 20

Los datos analíticos de los polímeros se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Datos analíticos para los ejemplos.

Ejemplo	Contenido de sólidos [ %] <sup>a</sup>	Valor K <sup>b</sup> pH 7	pH (tq)	Mw <sup>c</sup>	Evaluación visual
V1	18,1	31,9	7,2	14 800	Solución clara, ligeramente amarillenta, viscosa
V2	18,8	22,3	7,2	5 930	Solución clara, ligeramente amarillenta, viscosa
1	33,2	44,2	4,5	20 400	Solución transparente, incolora y viscosa.
2	40,4	50,9	4,5	30 600	Solución transparente, incolora y viscosa.
3	40,2	49,8	4,5	26 500	Solución transparente, incolora y viscosa.
4	41,1	49,7	4,5	31 200	Solución transparente, incolora y viscosa.
5	41,6	39,5	4,5	29 100	Solución transparente, incolora y viscosa.
6	40,9	35,2	4,5	21 200	Solución transparente, incolora y viscosa.
7	42,6	43,3	4,5	20 200	Solución transparente, incolora y viscosa.
8	39,4	26,9	2,5	29 700	Solución ligeramente turbia, incolora y viscosa

## ES 2 746 919 T3

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

Los polímeros se probaron en las siguientes formulaciones libres de fosfato PF1 y PF2, así como en la formulación a base de fosfato P1. La composición de las formulaciones de prueba se presenta en la Tabla 3 ( % en peso).

Tabla 3

	PF 1	PF 2	P1
Proteasa	1	2	2
Amilasa	0,2	0,5	0,5
Tensioactivo	5	5	4,5
Polímero	10	14	6,5
Percarbonato de sodio	10,5	12,5	12,5
Etilendiaminoetraacético	4	4	4
Disilicato de sodio	2	5	4
Tripolifosfato de sodio			40
Soda pesada	18,8	25	25
Citato de sodio dihidrato	33	25	
Ácido cítrico		5	
Metilglicina	15	0	
Hidroxieta- (ácido 1,1-difosfónico)	0,5	2	1

5 Se observaron las siguientes condiciones de prueba:

Máquina Lavavajillas: Miele G 1222 SCL  
 Programa: 65 °C (con prelavado)  
 Artículos a lavar: 3 cuchillos (cuchillo de mesa WMF Berlin, Monoblock)

10 3 vasos para beber Amsterdam 0.2L  
 3 PLATOS DE DESAYUNO "AZUL OCEANO" (MELAMINA)

3 platos de porcelana: FLAG FLAT 19 CM  
 Disposición: ordenados: cuchillo en el cajón de los cubiertos, vasos en la cesta superior, platos en la cesta inferior

15 Detergente para vajilla: 21 g  
 Adición de suciedad: se descongelan 50 g de suciedad de carga con la formulación dosificada después del enjuague previo, véase la composición abajo

Temperatura de enjuague: 65°C  
 Dureza del agua: 21°dH (Ca/Mg): HCO<sub>3</sub> (3:1):1.35  
 Ciclos de enjuague: 15; entre cada pausa de 1 h (puerta abierta 10 minutos, puerta cerrada 50 minutos)

20 Evaluación: visual después de 15 ciclos de enjuague  
 El material de lavado se evaluó después de 15 ciclos en una cámara oscura bajo la luz detrás de un agujero de alfiler usando una escala de notas de 10 (muy buena) a 1 (muy deficiente). Los grados del 1 al 10 se dieron tanto para manchas (muchos puntos intensivos = 1 a ningún punto = 10), como para incrustaciones (1 = incrustación muy fuerte, 10 = sin incrustaciones).

25 Composición de la suciedad de carga:

## ES 2 746 919 T3

Almidón: 0,5 % de almidón de papa, 2,5 % de salsa

Grasas: 10,2 % de margarina

Proteína: 5,1 % de yemas de huevo, 5,1 % de leche

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

5 Resultado:

En particular, los copolímeros de vidrio y cuchillos de acuerdo con la invención muestran un efecto mejorado comparado con los ejemplos comparativos.

En las siguientes tablas se enumeran las calificaciones adicionales para la formación de incrustaciones y manchas en cuchillos y vasos.

10 Formulación libre de fosfato PF 1

Polímero	Cuchillo (S + B)	Vasos (S + B)	Suma (máx. 40)
V1	12	12	24
V2	11	11	22
2	14	15	29
3	16	16	32
4	16	11	27
5	14	16	30
6	12	14	26
7	13	14	27
8	14	14	28
S = Manchado			
B = Incrustaciones			

Formulación que contiene fosfato P 1

Polímero	Cuchillo (S + B)	Vasos (S + B)	Suma (máx 40)
V1	19	12	31
V2	18	13	31

## ES 2 746 919 T3

1	18	15	33
2	19	13	32

Los polímeros de acuerdo con la invención también se ensayaron en la formulación PF2. Incluso con la formulación PF2, los copolímeros de la invención funcionaron mejor que los polímeros comparativos.



## REIVINDICACIONES

1. Una formulación detergente para el lavado a máquina de vajillas que comprende como componentes:
- a) del 1 al 20 % en peso de al menos un copolímero que comprende en forma copolimerizada.
- 5 a1) del 30 al 90 % en peso de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico y sus sales,
- a2) del 3 al 60 % en peso de al menos un monómero que contiene grupos ácido sulfónico seleccionados del grupo que consiste en ácido alilsulfónico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
- a3) del 3 al 60 % en peso de al menos un monómero no iónico de la fórmula I.
- $$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)(\text{CH}_2)_x\text{O}[\text{R}^2-\text{O}]_y-\text{R}^3 \quad (\text{I})$$
- 10 en la que R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo, R<sup>2</sup> son radicales alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> lineales o ramificados idénticos o diferentes, que pueden estar dispuestos en forma de bloque o aleatoriamente, y R<sup>3</sup> es hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de cadena lineal o ramificada, x es 0, 1 o 2 y y es un número natural de > 5 a 50,
- a4) del 0 al 30 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados adicionales que son polimerizables con a1), a2) y a3),
- 15 en donde la suma de a1), a2), a3) y a4) asciende al 100 % en peso,
- b) del 0 al 20 % en peso de policarboxilatos diferentes del componente a),
- c) del 0 al 50 % en peso de agente complejante,
- d) del 0 al 70 % en peso de fosfatos,
- 20 e) del 0 al 60 % en peso de adyuvantes y coadyuvantes adicionales,
- f) del 0,1 al 20 % en peso de tensioactivos no iónicos,
- g) del 0 al 30 % en peso de agente blanqueador y dado el caso activadores de blanqueo y catalizadores de blanqueo,
- h) del 0 al 8 % en peso de enzimas,
- 25 i) del 0 al 50 % en peso de uno o más aditivos adicionales, tales como tensioactivos aniónicos o de ion híbrido, portadores alcalinos, inhibidores de la corrosión, antiespumantes, colorantes, fragancias, materiales de relleno, disolventes orgánicos, auxiliares de compresión, agentes desintegrantes, espesantes, solubilizantes y agua,
- en donde la suma de los componentes a) a i) asciende al 100 % en peso.
2. Formulación detergente de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** en la fórmula (I) x es = 1.
- 30 3. Formulación detergente de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque** en la fórmula (I) R<sup>1</sup> es = H.
4. Formulación detergente de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** en la fórmula (I) x es = 2.
5. Formulación detergente de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada porque** en la fórmula (I) R<sup>1</sup> es = metilo.
- 35 6. Formulación detergente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el monómero no iónico de la fórmula (I) contiene, en forma copolimerizada en bloques y/o estadísticamente, óxido de etileno y/u óxido de propileno.
7. Formulación detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el monómero no iónico de la fórmula (I) contiene en promedio en forma copolimerizada de 8 a 40 unidades de óxido de alquileo.
- 40 8. Formulación detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el copolímero a) contiene del 40 al 90 % en peso de monómeros a1), del 4 al 40 % en peso de monómeros a2) y del 4 al 40 % en peso de monómeros a3).
9. Formulación detergente de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada porque** el copolímero contiene a) del 45 al 85 % en peso de monómeros a1), del 6 al 35 % en peso de monómeros a2) y del 6 al 35 % en peso de monómeros a3).
- 45 10. El uso de los copolímeros a) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como un aditivo inhibidor de incrustaciones en formulaciones detergentes libres de fosfato o que contienen fosfato para lavado a máquina de lavavajillas.