

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(10) ES (11) (41)	NUMERO 472.603	(12) 11
(12)	FECHA DE PRESENTACION 16-8-1978	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

A1 472.603 791016 C 11 D 3/37

(50) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
826.424	22-8-1977	EE.UU.
826.425	22-8-1977	"
826.426	22-8-1977	"
904.067	8-5-1978	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLIMERO DE CARBOXILATO DE ACETAL"

(71) SOLICITANTE (S)
MONSANTO COMPANY
(43-21-4407A SP)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)
MARVIN M. CRUTCHFIELD, VICTOR D. PAPANU y CRAIG B. WARREN

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ
(P.-69.753)

Jga

1

FUNDAMENTO DE LA INVENCIÓN

Esta invención se refiere a nuevos carboxilatos polímeros de acetal, útiles como agentes formadores de complejos y mejoradores de detergencia.

5

10

10

15

15

20

25

30

La propiedad que poseen algunos materiales de mejorar los niveles de detergencia de jabones y detergentes sintéticos y el uso de tales materiales en las composiciones detergentes, es conocida. Tales impulsores de la limpieza son denominados "mejoradores de detergencia" y tales mejoradores de detergencia permiten lograr mejor funcionamiento de limpieza que la que es posible cuando se utilizan las composiciones así llamadas sin mejorador de detergencia. El comportamiento y los mecanismos mediante los cuales los mejoradores de detergencia realizan su función se comprenden solo parcialmente. Se sabe que los mejoradores de detergencia deben ser capaces de secuestrar la mayor parte de los iones calcio y/o magnesio en el agua de lavado, ya que estos iones son perjudiciales para el procedimiento de detergencia. Sin embargo, es difícil predecir qué clase de compuestos poseen combinaciones útiles de propiedades mejoradoras de detergencia y qué compuestos no, debido a la naturaleza compleja de la detergencia y a los incontables factores que contribuyen tanto a los resultados del funcionamiento global como a los requerimientos de aceptabilidad ambiental.

Se ha encontrado que el tripolifosfato de sodio (STP) es un limpiador y mejorador de detergencia altamente eficiente y este compuesto ha sido utilizado ampliamente durante décadas en formulaciones de limpieza y detergentes.

1 En realidad, se utilizan millones de kilogramos de STP ca
da año en las formulaciones de limpieza debido a sus supe
riores calidades de mejora de detergencia. Sin embargo, de
bido al reciente énfasis en la separación de los fosfatos
de las composiciones de detergentes y de limpieza por ra-
5 zones ambientales, la industria de los detergentes y lim-
piadores está ahora buscando materiales adecuados para uti-
lizarse como mejoradores de detergencia, que no contengan
fósforo, y que sean ambientalmente aceptables.

Un gran número de materiales que no contienen
10 fósforo han sido evaluados para utilizarse en formulacio-
nes detergentes y limpiadoras como mejoradores de detergen-
cia, pero todos estos materiales carecen de una o más des-
ventajas, usualmente ya sea propiedades de mejora de deter-
gencia pobres o biodegradabilidad pobre. Como un ejemplo,
15 la patente de E. U. A. 3.692.685 describe sales de ácido
oxidisuccínico y ácido carboximetiloxisuccínico como mejo-
rador de detergencia, y la patente de E. U. A. 3.708.436
describe una mezcla de anhídrido maleico polímero con ni-
trilotriacetato de sodio o STP. Otras numerosas patentes
de E. U. A., tales como E. U. A. 3.704.320, describen -
20 éter-carboxilatos como mejoradores de detergencia y varias
referencias, tales como E. U. A. 3.764.586 y E. U. A. -
3.308.067, describen ácidos policarboxílicos polímeros,
alifáticos, que tienen ciertas relaciones estructurales
25 específicas útiles como mejoradores de detergencia.

Independientemente de los avances enseñados en
éstas y otras referencias en la técnica anterior para en-
contrar un mejorador de detergencia y de limpieza que no
30 contenga fósforo, todos estos materiales padecen de una o

1 más desventajas. De los materiales anteriormente menciona-
dos, aquellos que son biodegradables no son equivalentes
al STP en la existencia de mejoras de detergencia, y de
aquellos que son equivalentes al STP en la existencia de
mejora de detergencia, son usualmente biodegradables solo
5 con gran dificultad. Los mejoradores de detergencia incor-
gánicos diferentes del STP no son generalmente satisfacto-
rios para utilizarse como mejoradores de detergencia en -
formulaciones detergentes debido a sus deficientes propie-
dades de mejora de detergencia. Los silicatos de sodio y
10 aluminio, comúnmente conocidos como zeolitas, han sido pro-
puestos para utilizarse en formulaciones detergentes, ya
que son capaces de ablandar el agua eliminando los iones
calcio; sin embargo, no son muy efectivos para separar los
iones magnesio del agua. Además, es claro que tales mate-
15 riales del tipo de arcilla, insolubles en agua, tienen el
problema potencial de producir un sedimento en la solución
de limpieza y las aguas de desperdicio resultantes.

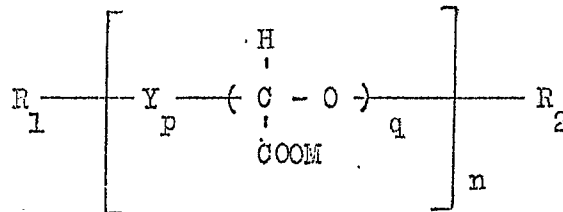
Así pues, puede verse que existe la necesidad
de una nueva clase de materiales con propiedades mejorado-
20 ras de detergencia, equivalentes al STP, que no contengan
fósforo, que sean solubles en agua, y que logren aceptabi-
lidad ambiental por ser fácilmente biodegradables. Ahora,
de conformidad con la presente invención, se proporciona
una nueva clase de acetal-carboxilatos polímeros que son
25 iguales si no es que superiores al STP y que se despolime-
rizarán rápidamente en un medio no alcalino para formar
componentes de bajo peso molecular que son fácilmente bio-
degradables.

30

05098

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Estas y otras ventajas se logran mediante un polímero que tiene la siguiente fórmula empírica:



en donde Y es uno o más comonómeros; n promedia por lo menos 4; p es de 0 a aproximadamente 2; q es por lo menos 1; R₁ y R₂ son individualmente cualquier grupo químicamente estable que establezca el copolímero contra la despolimerización rápida en solución alcalina; y M se selecciona del grupo que consiste de metal alcalino, amonio, grupos alcohilo que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y grupos alcanolamina que tienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono en la cadena alcohólica.

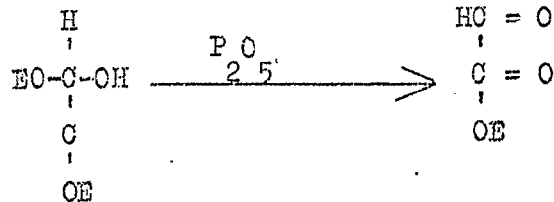
Para los propósitos de esta invención, el término "rápida despolimerización en solución alcalina" como se utiliza en la especificación y reivindicaciones, significará que en una solución acuosa de hidróxido de sodio 0,5 molar que contiene 10 g./litro del copolímero de la presente invención, la longitud de cadena promedio del copolímero se reducirá en más de 50%, según se determina mediante Resonancia Magnética de Protones, después de una hora a 20°C.

Descrito en términos amplios, los polímeros de la presente invención pueden prepararse: (A) reuniendo bajo condiciones de polimerización un éster de ácido glioxílico,

1 opcionalmente uno o más materiales susceptibles de polimerizarse con el éster de ácido glioxílico, y un iniciador de polimerización; y (B) estabilizar el copolímero resultante contra la rápida despolimerización en solución alcalina. Para formar una sal del copolímero, el copolímero es
5 estabilizado puede hidrolizarse.

Puede emplearse cualquier número de ésteres de ácido glioxílico como un material de partida para preparar los polímeros de la presente invención. Tales ésteres pueden ser hechos mediante la reacción de un alcohol que contiene de 1 a 4 átomos de carbono con el hidrato de ácido
10 glioxílico, bajo condiciones conocidas por los expertos en la técnica. Los ésteres adecuados incluyen aquellos que tienen de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono en el éster, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, buti
15 lo, isobutilo y similares. Otros ésteres de ácido glioxílico pueden también utilizarse, siempre que el éster particular no interfiera con la polimerización, cause que el polímero de la presente invención sufra despolimerización rápida en solución alcalina, o interfiera con la función pre
20 tendida del polímero como un quelatador, secuestrador o mejorador de detergencia, y tales ésteres de glioxilato son equivalentes para los propósitos de esta invención. Se prefieren los ésteres metílico y etílico.

Posteriormente, el éster hemiacetal resultante
25 del ácido glioxílico puede convertirse al correspondiente éster de aldehído por un número de técnicas conocidas por aquellos expertos en el campo, tales como la reacción del éster con pentóxido de fósforo de conformidad con la siguiente ecuación general:
30



en donde E es un grupo alcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. El éster aldehído resultante se polimeriza después utilizando un iniciador adecuado.

Puede polimerizarse cualquier número de comonomeros conocidos por los expertos en la técnica, opcionalmente, con el éster de aldehído para formar un polímero de la presente invención. Es únicamente necesario que el comonomero tenga por lo menos dos sitios reactivos y no inhiba la polimerización o haga que el polímero de la presente invención se despolimerice en solución alcalina. Los comonomeros adecuados incluyen: compuestos epoxi, tales como óxido de etileno, óxido de propileno, epoxisuccinato de epihalohidrina y similares; aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, así como aldehídos que contienen hasta 20 átomos de carbono, y similares. Esto es particularmente benéfico cuando el comonomero contiene grupos carboxi sustituyentes. Los comonomeros que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como óxido de etileno, formaldehído o acetaldehído, son los que se prefieren.

Pueden polimerizarse mezclas de comonomeros con el éster de aldehído para formar un terpolímero, o aún una estructura polímera más completa. Por ejemplo, pueden copolimerizarse mezclas de la misma clase de comonomeros, tales como una mezcla de compuestos epoxi como óxido de etileno

1 -y óxido de propileno, con el éster aldehído para formar un
terpolímero. Aún los comonomeros que pudieran inhibir la
polimerización cuando se utilizan solos, pueden mezclarse
con un aldehído de peso molecular inferior, tal como el
5 formaldehído o acetaldehído, y polimerizarse con el éster
aldehído para formar un terpolímero en donde los comonóme-
ros están dispersados aleatoriamente a lo largo de la cade-
na polímera. Otros numerosos ejemplos se les ocurrirán a
los expertos en la técnica en vista de lá presente descrip-
ción, tales como una mezcla de óxido de etileno y formal-
10 dehído.

Puede utilizarse cualquier número de iniciadores
para la polimerización. Los iniciadores no iónicos o ióni-
cos proporcionan resultados satisfactorios. Los iniciado-
res adecuados incluyen: aminas, tales como trietilamina,
15 complejo de 2-hidroxipiridina-H⁺ O⁻; y similares; ácidos de
Lewis fuertes, tales como tricloruro de boro o eterato -
dietílico de trifluoruro de boro, pentafluoruro de fósfo-
ro, cloruro estánico y similares. Aún huellas del ion hidro-
xi o del ion cianuro iniciarán la polimerización. Los deri-
vados de sodio tales como los ésteres dietilmalonato de so-
20 dio o metilmalonato de sodio y similares, han sido utiliza-
dos con buenos resultados.

Tal como se les ocurrirán a los expertos en la
técnica a la vista de la presente revelación, el número de
25 grupos carboxilato en el polímero de la presente invención
es importante ya que el número de grupos carboxilato afec-
ta la utilidad de la correspondiente sal polímera como un
formador de quelatos, secuestrador y mejorador de detergen-
cia. Por lo tanto, la naturaleza del comonomero o de los
30

1 comonómeros (es decir, la naturaleza de Y), la relación mo-
lar del comonómero al éster aldehído (es decir, el valor
de p y q) y el número de unidades repetitivas en el polí-
mero de la presente invención (es decir, el valor promedio
de n) están cada una interrelacionadas y son importantes,
5 ya que afectan el número de grupos carboxilato en el polí-
mero.

Como se indicó anteriormente, el éster aldehído
puede polimerizarse con cualquier número de comonómeros,
o aún una mezcla de comonómeros, pero como se les ocurrirá
10 a los expertos en la técnica, los comonómeros grandes (o
mezclas) que dispersan los grupos carboxilato a lo largo
de la cadena polímera demasiado ampliamente, o inhiben la
quelatación por impedimento estérico de los grupos carbo-
xilato, disminuyen la efectividad de la correspondiente sal
15 polímera como un secuestrador, quelatador y mejorador de
detergencia. Esta disminución en la efectividad puede ser
compensada parcialmente si el comonómero, o uno de los co-
monómeros, contiene un grupo carboxilato. Se prefiere uti-
lizar un comonómero relativamente pequeño que no disperse
20 los grupos carboxilato demasiado ampliamente o inhiba la
quelatación por impedimento estérico, tal como óxido de
etileno o formaldehído.

La relación molar del éster aldehído a comonóme-
ro o comonómeros (es decir, el valor de q a p) es impor-
25 tante. Aunque teóricamente no hay límite superior con res-
pecto a las moles de comonómero o de comonómeros a las mo-
les de segmentos de carboxilato de acetal en el polímero,
cuando la relación molar de comonómero a segmentos de car-
30 boxilato de acetal excede de aproximadamente 2:1 (es decir,

1 p es hasta de aproximadamente 2 y q es 1) la sal poliméri-
ca pierde mucho de su efectividad como formador de quelata-
tos, secuestrador y mejorador de detergencia. Se prefiere
que la relación molar del carboxilato de acetal a comonó-
mero sea de aproximadamente 1:1 (es decir, que p y q sean
5 cada uno de aproximadamente 1) o más, es decir, 5:1 o aún
99:1 (es decir, p es 1 y q es por lo menos aproximadamente
5, por ejemplo 99). Por supuesto, el polímero de la presen-
te invención es muy efectivo como formador de quelatos,
secuestrador y mejorador de detergencia cuando no está -
10 presente un comonómero, es decir, cuando p es igual a 0.

El número de unidades repetitivas, es decir, el
valor promedio de n, en el polímero de la presente inven-
ción es también importante, ya que la efectividad de sal
polimérica como formador de quelatos, secuestrador y lim-
piador y mejorador de detergencia, es afectada por la lon-
gitud de cadena promedio. Aún cuando el polímero promedio
es solo cuatro unidades repetitivas (es decir, n promedia
15 4), el polímero muestra cierta efectividad como secuestra-
dor, agente quelatador y mejorador de detergencia. Aunque
no existe límite superior con respecto al número deseado
de unidades repetitivas, que pueden promediar tanto como
400, o aún más, no parece haber una ventaja en tener un
polímero con un promedio de más de aproximadamente 200
unidades repetitivas. Cuando el número promedio de unida-
des repetitivas excede de aproximadamente 100, no se obser-
25 va una mejora significativa en las propiedades de secues-
trado, quelatado y mejorado de detergencia. De tal mane-
ra, se prefiere que el polímero de la presente invención
30 contenga un promedio de entre aproximadamente 10 y apro-

1 aproximadamente 200 unidades, y se prefiere aún más que el polímero contenga un promedio de entre aproximadamente 50 y aproximadamente 100 unidades repetitivas en la cadena.

5 Otros factores importantes que se cree que controlan la longitud de cadena del polímero incluyen: (1) el tipo de iniciador y la concentración del mismo, (2) la temperatura de la polimerización, (3) la pureza de los materiales de partida, y (4) la presencia de disolventes y sus niveles. Como se les ocurrirá a los expertos en la técnica, estos factores están todos interrelacionados y la longitud
10 de cadena deseada puede ser controlada fácilmente por simple experimentación controlando estas variables. Por ejemplo, cuando la polimerización se inicia utilizando un complejo de 2-hidroxipiridina-H₂O a una temperatura de aproximadamente -70°C., el polímero resultante tiene una mayor
15 longitud de cadena, según se determina mediante Resonancia Magnética de Protones (RMP), que cuando la polimerización se inicia a aproximadamente 20°C., utilizando los mismos materiales iniciadores, solventes y de partida.

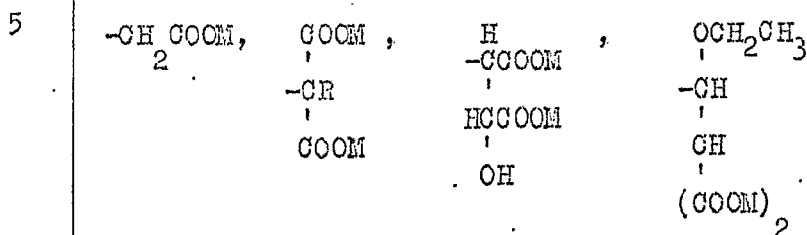
20 Después de que el éster-aldehído ha sido polimerizado con o sin un comonomero como se discutió anteriormente, puede agregarse cualquier número de grupos químicamente reactivos a los extremos del polímero, preferiblemente usando un catalizador iónico tal como éterato de trifluoruro de boro, ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico, carbonato de potasio y similares. Es únicamente necesario, que el grupo químicamente reactivo estabilice el
25 polímero contra la despolimerización rápida en una solución alcalina, y la naturaleza específica del grupo químicamente reactivo no es importante en la función propia
30

1 del polímero en el uso que se pretende para el mismo. Como
un ejemplo, los grupos extremos químicamente estables, ade-
cuados, incluyen porciones substituyentes estables deriva-
das de compuestos por lo demás estables tales como: alca-
nos, tales como metano, etano, propano, butano y alcanos
5 superiores tales como decano, dodecano, octadecano y simi-
lares; alquenos tales como etileno, propileno, butileno,
deceno, dodeceno y similares; hidrocarburos de cadena ra-
mificada, tanto saturados como insaturados, tales como 2-
-metilbutano, 2-metilbuteno, 4-butil-2,3-dimetiloctano y
10 similares; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, -
tolueno, xileno y similares; cicloalcanos tales como ciclo
hexano y ciclohexeno y similares; halogenoalcanos tales co
mo clorometano, clorobutano, dicloropentano y similares;
alcoholes tales como metanol, etanol, 2-propanol, ciclohe
15 xanol, fenato de sodio y similares; alcoholes polivalentes
tales como 1,2-etanodiol, 1,4-bencenodiol y similares; mer
captanos tales como metanodiol, 1,2-etanoditiol y simila-
res; éteres tales como éter metílico de metoxietano, éter
etílico, etoxipropano y éteres cíclicos tales como óxido de
20 etileno, epiclorhidrina, óxido de tetrametileno y simila-
res; y compuestos que contienen carboxilato tales como las
sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos, los ésteres
de ácidos carboxílicos y los anhídridos. La lista anterior
está destinada a ser instructiva y no se pretende que esté
25 limitada ya que los grupos extremos químicamente estables
que estabilizan el polímero contra la despolimerización rá-
pida en una solución alcalina incluyen grupos nitrilo y
halogenuros tales como cloruros, bromuros y similares.

30

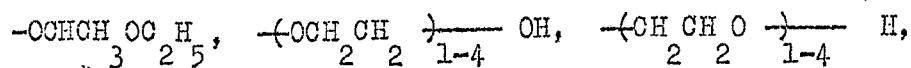
Los grupos extremos particularmente adecuados in

1 cluyen grupos alcohol, grupos alcohol que contienen oxígeno y grupos alcohol cíclicos que contienen oxígeno: tales como grupos oxialcoholicos tales como metoxi, etoxi y similares; ácidos carboxílicos tales como:

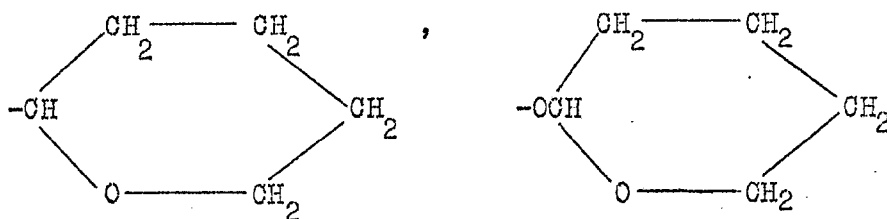


10

y similares; aldehidos, éteres y otros grupos alcohol que contienen oxígeno tales como



15



20

25

y similares. En los ejemplos anteriores de grupos extremos adecuados, M es metal alcalino, amonio, alcanolamina, un grupo alcohol de 1 a 4 átomos de carbono y R es hidrógeno o un grupo alcohol de 1 a 8 átomos de carbono. Como se les ocurrirá a los expertos en la técnica a la luz de la presente revelación, los grupos extremos químicamente estables en los extremos del polímero, pueden ser iguales o diferentes.

30

En una modalidad de esta invención, se utiliza

1 dietilmalonato de sodio o metilmalonato de sodio como ini-
ciador para formar el polímero. Estos compuestos no solo
inician la polimerización, sino que también el éster se
adiciona al grupo terminal como uno de los grupos extremos
químicamente estables para estabilizar ese extremo del po-
5 límero contra la hidrólisis rápida en una solución alcali-
na. Estos compuestos de sodio pueden prepararse de los co-
rrespondientes ésteres utilizando hidruro de sodio en un
disolvente, tal como tetrahidrofurano, mediante técnicas
conocidas por los expertos en la técnica.

10 El éster polímero estabilizado es útil como un
intermediario para preparar las correspondientes sales de
metal alcalino, amonio o alcanolamina. Es únicamente nece-
sario saponificar el éster polímero estabilizado con una
base, tal como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hi-
15 dróxido de potasio y similares, utilizando técnicas de sa-
ponificación convencionales para hacer una sal adecuada pa-
ra utilizarse como un mejorador de detergencia y como un
secuestrante. Las sales de amonio o de alcanolamina pueden
prepararse de las correspondientes sales de metal alcalino
20 utilizando técnicas convencionales de intercambio de iones.

La cantidad de sal polímera requerida para formar
efectivamente el complejo con los iones en un sistema dado
dependerá en cierto grado de la sal polímera particular
que se está utilizando y del metal particular o del ion
25 metálico de metal alcalino-térreo particular en el medio
acuoso. Debido a que el polímero de la presente invención
tiende a despolarizarse en medios ácidos, la formación de
complejos efectiva está limitada a la solución neutra o
30 preferiblemente básica. Las condiciones y cantidades ópti-

1 mas de la sal polimérica que van a utilizarse pueden ser determinadas fácilmente mediante experimentación rutinaria.

5 Las sales polímeras de la presente invención son también útiles como mejoradores de detergencia en formulaciones detergentes. Ya que el pH de una solución detergente es usualmente de entre 9 y 10, los polímeros de la presente invención no se despolimerizarán rápidamente cuando se utilicen como un mejorador de detergencia en solución acuosa a concentraciones de uso normales (aproximadamente 10 250 ml. por lavador), temperaturas (10° - 60°C) y tiempos (es decir, aproximadamente 15 minutos) típicos de las prácticas de lavado doméstico de los Estados Unidos. Generalmente, se prefiere el uso de las sales de metal alcalino, particularmente la sal de sodio. Sin embargo, en algunas 15 formulaciones en las cuales se requiere solubilidad mayor del mejorador de detergencia, puede ser deseable el uso de sales de amonio o de alcanolamina.

Las formulaciones detergentes contendrán por lo menos 1% en peso y preferiblemente por lo menos 5% en peso 20 de las sales polímeras de esta invención. Con el fin de obtener las ventajas máximas de los polímeros de esta invención como mejoradores de detergencia, el detergente debe contener preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 75% de estas sales. Las sales polímeras de 25 esta invención pueden ser el único mejorador de detergencia, o las sales polímeras pueden ser utilizadas en combinación con otros mejoradores de detergencia que pueden constituir de 0 a 95% en peso de los mejoradores totales 30 en la formulación. A manera de ejemplo, los mejoradores

1 de detergencia que pueden ser empleados en combinación con
las sales polímeras de esta invención incluyen ya sea ma-
teriales insolubles en agua, tales como silicato de sodio
y aluminio, comúnmente conocidos como zeolitas, o sales
mejoradoras de detergencia, inorgánicas, solubles en agua,
5 tales como polifosfatos de metal alcalino, es decir, los
tripolifosfatos y los pirofosfatos, carbonatos, boratos,
bicarbonatos y silicatos de metal alcalino y mejoradores
de detergencia orgánicos, solubles en agua; incluyendo
10 ácidos aminopolicarboxílicos y sales de los mismos, tales
como nitrilotriacetatos de metal alcalino, ácidos ciclo-
alcanpolicarboxílicos y sales de los mismos, éter-policar-
boxilatos, policarboxilatos alquílicos, epoxi-policarboxi-
latos, policarboxilatos de tetrahidrofurano, tales como
tetracarboxilatos de 1,2,3,4- ó 2,2,5,5-tetrahidrofurano,
15 bencenpolicarboxilatos, almidones oxidados, sales de ácido
amino(trimetilenfosfónico), sales de ácido difosfónico
(v.gr., las sales de sodio de ácido metilendifosfónico o
ácido 1-hidroxietiliden-1,1-dimetilelfosfónico), y simila-
res.

20 Las formulaciones detergentes contendrán general-
mente de 5% a 95% en peso de mejorador de detergencia to-
tal en peso (aunque si se desea, pueden emplearse cantida-
des mayores o menores). La cantidad total de mejorador de
detergencia empleada será dependiente del uso pretendido
25 de la formulación detergente, otros ingredientes de la
formulación, condiciones de pH y similares. Por ejemplo,
las formulaciones de polvo de lavado en general, conten-
drán usualmente de aproximadamente 20% a aproximadamente
30 60% de mejorador de detergencia; y las formulaciones de

1 lavado de vajilla a máquina contendrán usualmente de aproximadamente 60% a aproximadamente 90% del mejorador de detergencia. Los niveles óptimos del contenido de mejorador de detergencia así como las mezclas óptimas de las sales polímeras de esta invención con otros mejoradores de detergencia para diversas aplicaciones, pueden determinarse mediante pruebas rutinarias de conformidad con la práctica convencional de formulación de detergentes.

5 Las formulaciones detergentes contendrán generalmente un agente tensioactivo detergente, soluble en agua, aunque el ingrediente tensioactivo puede omitirse de las formulaciones de lavado de vajilla a máquina. Puede emplearse cualquier agente tensioactivo aniónico, no iónico, iónico de zwitter o anfotérico, soluble en agua.

10 Incluyen ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos adecuados, jabones tales como las sales de ácidos grasos que contienen de aproximadamente 9 a 20 átomos de carbono, v.gr., sales de ácidos grasos derivados de aceite de coco y cebo; alcoholbencensulfonatos - particularmente alcoholbencensulfonatos lineales en donde el grupo alcohol contiene de 10 a 16 átomos de carbono; alcohol-sulfatos alcohol-sulfatos etoxilados, hidroxialcohilsulfonatos; alcohol-sulfatos y alcohol-sulfonatos; sulfatos monoglicéricos, condensados ácidos de cloruros de ácido graso con hidroxialcohilsulfonatos; y similares.

15 20 25 30 Incluyen ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos adecuados, óxido de alquileo (v.gr., óxido de etileno), condensados de alcoholes mono- y polihidroxicos, alquifenoles, amidas de ácido graso y aminas grasas; óxidos de amina, derivados de azúcar tales como monopalmi-

1 -tato de sacarosa; óxidos de fosfina terciaria de cadena
larga; sulfóxidos dialquílicos; amidas de ácido graso
(v.gr., mono- o dietanolamidas de ácidos grasos que con-
tienen de 10 a 18 átomos de carbono); y similares.

5 Ejemplos de agentes tensioactivos zwitter ióni-
cos adecuados, incluyen derivados de compuestos cuaterna-
rios de amonio, alifáticos, tales como propan-1-sulfonato
de 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio) y 2-hidroxiopropan-1-
-sulfonato de 3-(N,N-dimetil-N-hexadecilamonio).

10 Incluyen ejemplos de agentes tensioactivos anfó-
teros adecuados, betainas, sulfobetainas e imidazolcarbo-
xilatos y sulfonatos de ácido graso.

15 Deberá comprenderse que los ejemplos anteriores
de agentes tensioactivos de ninguna manera son absolutos
y que los expertos en la técnica conocen otros numerosos
agentes tensioactivos. Deberá comprenderse además que la
selección y utilización de los agentes tensioactivos esta-
rán de acuerdo con las prácticas bien comprendidas de for-
mulación de detergentes. Por ejemplo, los agentes tensioac-
20 tivos aniónicos, particularmente alcoholbencensulfonatos
lineales, se prefieren para ser utilizados en formulacio-
nes de lavandería en general, mientras que los agentes ten-
sioactivos no iónicos, de baja espumación, se prefieren pa-
ra ser utilizados en formulaciones de lavado de vajilla a
máquina.

25 La cantidad de agente tensioactivo empleada en
las formulaciones detergentes dependerá del agente ten-
sioactivo seleccionado y del uso final de la formulación.
En general, las formulaciones contendrán de 5% a 50% de
30 agente tensioactivo en peso, aunque pueden emplearse, si

1 se desea, tanto como 95% o más de agente tensioactivo.
Por ejemplo, las formulaciones de polvo para lavandería
en general, contienen normalmente de 5% a 50%, preferible
mente de 15% a 25% de agente tensioactivo. Las formulacio
5 nes de lavado de vajilla a máquina contienen normalmente
de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 5% de agente
tensioactivo. Las formulaciones de lavado de vajilla lí
quidas contienen normalmente de aproximadamente 20% a
aproximadamente 45% de agente tensioactivo. La relación
en peso de agente tensioactivo a mejorador de detergencia
10 estará generalmente en la escala de 1:12 a 2:1.

Además de los componentes de mejorador de deter
gencia y agente tensioactivo, las formulaciones detergen
tes pueden contener llenadores tales como sulfato de so
dio y cantidades menores de blanqueadores, colorantes,
15 abrillantadores ópticos, agentes antirredeposición de su
ciedad, perfumes y similares.

En las composiciones de lavado de vajilla a má
quina, el agente tensioactivo será un agente tensioactivo
aniónico de baja espumación que constituirá de 0 a 5% de
20 la formulación.

Debe notarse que cuando las sales alcalinas de
amonio o de alcanolamonio de la presente invención se uti
lizan como mejoradores de detergencia, serán usadas gene
ralmente en un medio alcalino. Cuando los polímeros de la
25 presente invención se utilizan a un pH de 7 ó menos, el
polímero se despolimeriza. Así pues, los polímeros de la
presente invención, cuando se utilizan como mejoradores
de detergencia, serán efectivos para formar quelatos, se
30 custrar y como mejoradores de detergencia y de limpieza.

1 Pero cuando se descarga una solución acuosa que contiene el polímero a un caño u otro sistema de agua de desperdicio, el polímero se despolimerizará finalmente a pequeños fragmentos que son fácilmente biodegradables.

5

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Esta invención es ilustrada, pero no limitada, por los siguientes ejemplos en donde todos los porcentajes están en peso a menos que se indique otra cosa.

10

EJEMPLO I

15 Este ejemplo ilustra la preparación del éster aldehídico anhídrido útil para preparar los polímeros de la presente invención.

20 En un matraz de fondo redondo, de 500 ml, equipado con un agitador eficiente y un calentador, se agregan 100 g del hemiacetal metílico de glioxilato de metilo y 160 g de pentóxido de fósforo. Los contenidos del matraz se calientan a 100°C., con agitación durante 1 hora, y después se dejan enfriar a temperatura ambiente. El éster aldehídico resultante se recupera del pentóxido de fósforo residual por destilación, y se almacena en una botella de vidrio tapada.

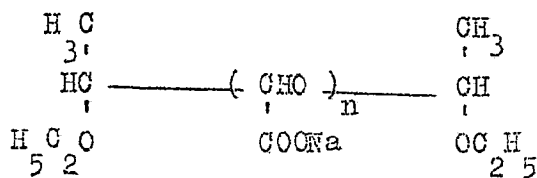
25

EJEMPLO II

30 A un matraz de reacción de fondo redondo, de un solo cuello, de 50 ml, equipado con un agitador magnético, se introducen 10 g (0,114 moles) de éster aldehídico re-

1 cientemente destilado del ejemplo I, y 4 ml de cloruro de
metileno. La temperatura del matraz y los contenidos se
hizo descender a aproximadamente 0°C., y se agregan a la
polimerización en iniciación, 0,5 ml de dietilmetilmalona-
to de sodio 0,05 molar. El matraz se mantiene en un baño
5 de hielo, y cuando la temperatura volvió a 0-2°C. , (apro-
ximadamente 45 minutos), se agregan a la mezcla 0,18 ml
de ácido trifluoroacético (1,5% molar), y 3,5 ml de éter
vinili-etílico. La mezcla se agita a temperatura ambiente
durante la noche. Se agregan aproximadamente 2 ml. de so-
lución de NaOH 1 molar a la mezcla, y los volátiles se se-
10 paran bajo vacío. Después se agregan 12 ml de NaOH 2,5
molar. La mezcla se agita a aproximadamente 0°C. durante
aproximadamente 5 horas y después se calienta a aproxima-
damente 40°C. durante aproximadamente 24 horas. El metanol
15 y los solventes residuales se separan mediante evaporación
por rotación. La solución se concentra a aproximadamente
15%, se precipita en aproximadamente 100 ml de metanol y
se agita durante 30 minutos. El precipitado se recupera
por filtración y se seca. El precipitado se redissuelve
20 después en agua destilada, se precipita en metanol, se
agita y se recupera por filtración. El rendimiento es de
aproximadamente 74,8%. El análisis del producto, incluyen-
do la longitud de cadena, mediante Análisis Espectral de
Resonancia Magnética de Protones (RMP), demuestra que el
25 producto es una mezcla, en su mayor parte un polímero,
que tiene la siguiente fórmula:

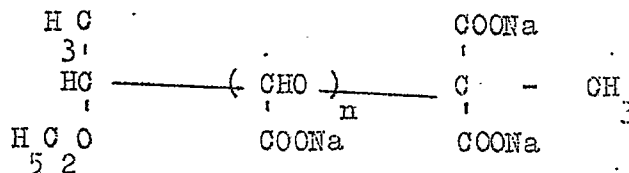
1



5

en donde n promedia 40, y una cantidad menor de un polímero que tiene la fórmula :

10



EJEMPLOS III a V

15

Se repitió el procedimiento del ejemplo II, excepto que se varió la temperatura de iniciación. El resultado de esta variación de la temperatura de iniciación sobre la longitud de cadena según se determina mediante el valor promedio de n se muestra en la Tabla siguiente:

20

<u>EJEMPLO</u>	<u>Temperatura de Iniciación (°C)</u>	<u>n</u>
III	-70	60
IV	-20	55
V	20	20

25

EJEMPLO VI

30

Se repitió el procedimiento del ejemplo II, excepto que se utilizaron diferentes temperaturas de iniciación para proporcionar una serie de muestras que tienen di

1 -ferentes longitudes de cadena, según se miden mediante HMF.
 Estas muestras se ensayaron en cuanto a función secuestran
 te utilizando los procedimientos descritos por Matzner y
 otros ("Organic Builder Salts as Replacements for Sodium
 Tripolyphosphate", "Sales Orgánicas Mejradoras de Deter-
 5 gencia como substituciones por el Tripolifosfato de Sodio",
 TENSIDE DETERGENTS, 10 No. 3, páginas 119-125) 1973. El se
 custrado de iones calcio y iones magnesio (como un porcen
 taje de la eficiencia de STP) en función de la longitud de
 cadena, se muestra a continuación:

10

<u>Longitud de Cadena (n)</u>	<u>% de STP</u>
2	50
20	114
45	157
15 70	169
130	172

EJEMPLO VII

20

La biodegradación de tres de las muestras del
 ejemplo VI se mide diluyendo una parte de un lodo de dese
 cho activado con aproximadamente 10 partes de agua de río,
 y se agrega una cantidad conocida del polímero al lodo di-
 luido. La biodegradación se determina midiendo el desprendi-
 25 miento de CO_2 del lodo diluido. Los resultados se presen-
 tan en la tabla siguiente:

30

1	Longitud de Cadena	CO Desprendido (% de Teórico)		
		2	3	4
		1 semana	3 semanas	4 semanas
	20	9,8	59	73
	45	11,7	56	67
	120	18,5	58	66

5

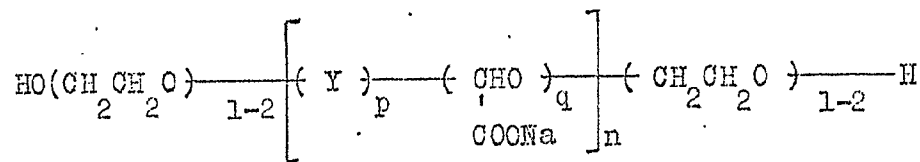
EJEMPLO VIII

En un matraz de reacción de fondo redondo, de un solo cuello, de 100 ml, equipado con un agitador magnético se introdujeron 10 g de éster aldehídico recientemente destilado del ejemplo I y 4 ml de cloruro de metileno. La temperatura del matraz y los contenidos se hizo descender a aproximadamente 0°C., se agregaron 5,3 g de óxido de etileno y 0,5 ml de éterato dietílico de trifluoruro de boro a la polimerización en iniciación. El matraz se mantuvo en un baño de hielo hasta que la temperatura regresó a 0-2°C. (aproximadamente 45 minutos). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche. Se agregaron aproximadamente 2 ml de disolución de NaOH molar a la mezcla, y los volátiles se separaron bajo vacío. Después se añadieron 12 ml de NaOH 2,5 molar. La mezcla se agitó a aproximadamente 0°C. durante aproximadamente 40°C. durante aproximadamente 24 horas. El metanol y los disolventes residuales se separaron mediante evaporación rotatoria. La solución se concentró a aproximadamente 15%, se precipitó en aproximadamente 100 ml. de metanol y se agitó durante 30 minutos. El precipitado se recuperó por filtración y se secó. El precipitado se redisolvió después en agua destilada, se precipitó en metanol, se agitó y se recuperó por filtra-

05098

1 ción. El rendimiento fué de aproximadamente 74,8%. El análisis del producto, incluyendo la longitud de cadena, mediante análisis espectral de Resonancia Magnética de Protones (RMP), mostró que el producto fué un copolímero con la siguiente fórmula empírica:

5



10

en donde n promedió aproximadamente 20, Y es $-\underset{2}{\text{CH}} \underset{2}{\text{CH}} \text{O}-$ distribuida al azar en el copolímero, y la relación de p a q fue de aproximadamente 1:3.

15

EJEMPLO IX

20

Se repitió el procedimiento del ejemplo VIII, excepto que se mezcló aproximadamente 5% molar de óxido de etileno con aproximadamente 95% molar de éster aldehídico del ejemplo I. El copolímero se analizó mediante RMP y la composición es la misma que en el ejemplo VIII, excepto que la relación de p a q fue de aproximadamente 1:25.

25

EJEMPLO X

30

Se repitió el procedimiento general del ejemplo VIII, excepto que se diluyeron aproximadamente 4,4 g del éster aldehídico del ejemplo I, con aproximadamente 1,5 ml.

1 de cloruro de metileno, la temperatura se redujo a aproxima-
damente -10°C ., y después se agregó aproximadamente 1,2% mo-
lar de esterato dietílico de trifluoruro de boro a la solu-
ción de glioxilato de metilo. Después de aproximadamente 30
5 minutos, se agregaron 0,01 moles de óxido de etileno, y se
dejaron reaccionar a aproximadamente 22°C . durante aproxi-
madamente 34 horas. El copolímero estabilizado resultante
se hidrolizó utilizando NaOH 2,5 molar como en el ejemplo
II. El análisis mediante RMP mostró que el rendimiento fue
de aproximadamente 73%. La relación molar promedio de los
10 segmentos de carboxilatos de acetal a grupos oxietileno (es
decir, la relación molar de q a p) fue de aproximadamente
8,4:1.

15 EJEMPLO XI

Una porción del copolímero del ejemplo X se ensa-
yó para la función secuestrante utilizando los procedimien-
tos descritos por Matzner y otros ("Organic Builder Salts
as Replacements for Sodium Tripolyphosphate", TENSIDE DETER-
20 GENTS, 10 No. 3, páginas 119-125) 1973. El secuestro de
los iones calcio y iones magnesio (como un porcentaje de la
eficiencia con STP) muestra que la sal copolímera fue de
aproximadamente 104% de la eficiencia con STP.

25 EJEMPLO XII

Se repite el procedimiento general del ejemplo
VIII, excepto que se diluyeron aproximadamente 5 g del és-
ter aldehídico del ejemplo I con aproximadamente 1,5 ml.

1 de cloruro de metileno, la temperatura se reduce a 0°C.,
y se agregan al éster aldehídico aproximadamente 1 g de
un aldehído alifático saturado que tiene la fórmula empí-
rica $C_{12}H_{25}CHO$, en 4 ml de cloruro de metileno. Después se
5 agrega 1,2% molar del esterato dietílico de trifluoruro de
boro. Después se completa la polimerización, y se agregan
aproximadamente 0,2 ml de ácido trifluoroacético y se aña-
den 0,2 g de óxido de etileno y se dejan reaccionar a 20°C.
durante 24 horas. El copolímero estabilizado resultante
se hidroliza utilizando NaOH 10 molar. El copolímero preci-
10 pita y se recupera por filtración. El análisis del produc-
to mediante RMP demuestra que la relación promedio de seg-
mentos de carboxilato de acetal a grupos $-C_{12}H_{25}CHO-$ es
de aproximadamente 6:1.

15

EJEMPLO XIII

Utilizando el procedimiento general del ejemplo
II, se preparan aproximadamente 50 g de polímero no estabi-
lizado, polimerizando glioxilato de metilo empleando hue-
20 llas de hidróxido de sodio 10 normal como iniciador. El
polímero resultante se diluye con suficiente cloruro de me-
tileno para permitir agitación a 0°C. Después se recogen
porciones de 5 g y se estabilizan separadamente utilizando
una variedad de grupos extremos químicamente estables. El
25 reactivo y el catalizador empleados para proporcionar gru-
pos extremos químicamente estables, el tiempo y la tempe-
ratura de adición de los grupos extremos, y la identifica-
ción de los grupos extremos se muestran en la Tabla I.

30

1
5
10
15
20
25
30

TABLA I
ESTABILIZACION DE POLIMERO

CATALIZADOR	REACTIVO	TIEMPO (HRS.)	TEMPERATURA (°C)	R ₁	R ₂
Eterato de BF ₃	Oxido de etileno	48	25	HO(CH ₂ CH ₂ O) ₂	(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H
CF ₃ COOH	Eter vinílico de etilo	16	25	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{C}-\text{O}-\text{---} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2 \end{array}$
CF ₃ COOH	Dihidropirano	16	25	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$
Conc. H ₂ SO ₄	Etoximetileno malonato de dietilo	16	25	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array}$

TABLA I (continuación) ...
ESTABILIZACION DE POLIMERO

CATALIZADOR	REACTIVO	TIEMPO (HRS.)	TEMPERATURA (°C)	R ₁	R ₂
K ₂ CO ₃	Sulfato de dimetilo	24	40	H ₃ CO-	-CH ₃
CF ₃ COOH	Eter vinílico de dodecilo	16	25	H ₃ CCHO- O(CH ₂) ₁₁ CH ₃	-CHCH ₃ O(CH ₂) ₁₁ CH ₃
Conc. H ₂ SO ₄	Isobutileno	24	25	CH ₃ -CO- CH ₃	CH ₃ -CH ₃ -C-CH ₃
Eterato de BF ₃	Ortoformiato de trimetilo	24	25	Mezcla de H ₃ CO- y H ₃ CO	Mezcla de CH ₃ y OCH ₃
Eterato de BF ₃	Epiclorhidrina	24	25	HCO- H ₃ CO	-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -

25 20 15 10 5 1

1
5
10
15
20
25
30

TABLA I (continuación)...

ESTABILIZACION DE POLIMERO

CATALIZADOR	REACTIVO	TIEMPO (HRS.)	TEMPERATURA (°C.)	R ₁	R ₂
Eterato de BF ₃	2,3-Epoxibutirato de etilo	24	25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}(\text{CHCHO}) \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CHCHO}) \\ \\ \text{COOC} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Eterato BF ₃	Cis-epoxisuccinato de dietilo	48	25	$\begin{array}{c} \text{COOC} \text{ H} \\ \\ \text{HO}(\text{CHCHO}) \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOC} \text{ H} \\ \\ (\text{CHCHO}) \\ \\ \text{COOC} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$

1

Aunque la invención ha sido descrita en términos de modalidades específicas que se establecen con detalle considerable, puede comprenderse que ésta se da a manera de ilustración únicamente, y que la invención no está necesariamente limitada a las mismas, ya que a los expertos en la técnica se les harán evidentes modalidades alternativas y técnicas de operación alternativas a la vista de la descripción. Consecuentemente, se consideran modificaciones que puedan hacerse sin apartarse del espíritu de la invención descrita.

5

10

15

20

25

30

1 glioxílico, por lo menos un comonomero seleccionado del grupo que consiste de compuesto epoxi, aldehidos, compuestos que contienen grupos carboxilato substituyentes, y mezclas de los mismos, y el iniciador de polimerización.

5 3ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque el iniciador de polimerización se selecciona del grupo que consiste de aminas, ácidos de Lewis fuertes, el ión hidroxilo y el ion cianuro.

10 4ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque el polímero se estabiliza contra la despolimerización rápida en solución alcalina añadiendo a los extremos del polímero una porción seleccionada del grupo que consiste de alcohol, grupos alcohol que contienen oxígeno y grupos alcohol cíclicos que
15 contienen oxígeno.

5ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque el polímero es estabilizado se saponifica con hidróxido de sodio.

20 6ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 3ª, caracterizado además porque p es 0, reuniendo bajo condiciones de polimerización el éster de ácido glioxílico y el iniciador de polimerización.

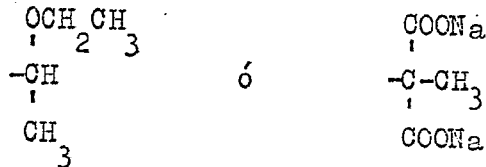
25 7ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque n promedia de aproximadamente 10 a aproximadamente 200.

30 8ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque p es 1 y q es por lo menos 5, y n promedia de aproximadamente 50 a aproximadamente 100.

1 9ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque M es sodio o potasio.

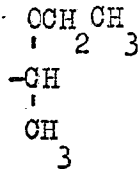
10ª.- El procedimiento de conformidad con la reivindicación 1ª, caracterizado además porque M es sodio,

5 R₁ es



10

R₂ es



y n promedia aproximadamente 50.

15

11ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN POLÍMERO DE CARBOXILATO DE ACETAL".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 FEB. 1979
P.A.

25

Alberto de Elzaburu
Por Poder,