

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 285**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/28** (2006.01)

**C08F 220/58** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2017 PCT/EP2017/057757**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.10.2017 WO17174468**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2017 E 17716147 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3440121**

54 Título: **Copolímeros que comprenden grupos de óxido de polialquileo y átomos de nitrógeno cuaternario**

30 Prioridad:

**08.04.2016 EP 16164376**

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

**26.02.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FLORES-FIGUEROA, AARON;  
RUEBENACKER, MARTIN;  
DOBRAWA, RAINER;  
BRYM, MARKUS WILLI KONRAD;  
BOECKH, DIETER;  
HUELSKOETTER, FRANK;  
WARD, GLENN;  
GOODWIN, JAMES;  
CUTHBERTSON, MELISSA y  
SCIALLA, STEFANO**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 808 285 T3

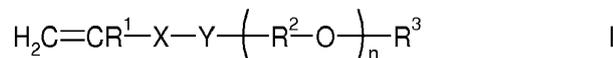
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 comprenden grupos de óxido de polialquileno y átomos de nitrógeno cuaternario

La presente invención se refiere a copolímeros novedosos que comprenden, en forma copolimerizada,

- 5 (A) 60 a 99% en peso de al menos un monómero de óxido de polialquileno monoetilénicamente insaturado de la fórmula I



en el que las variables tienen los siguientes significados:

- X es -CH<sub>2</sub>- o -CO-, si Y es -O-;  
es -CO-, si Y es -NH-;
- 10 Y es -O- o -NH-;
- R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo;
- R<sup>2</sup> son radicales de alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> idénticos o diferentes, que pueden ser lineales o ramificados y pueden estar dispuestos en bloque o aleatoriamente;
- R<sup>3</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- 15 n es un número entero 25 a 75, preferentemente 45 a 70, más preferentemente 45 a 65, más preferentemente 50 a 65, y más preferentemente 51 a 65.

(B) 1 a 40% en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contenga nitrógeno cuaternario,

(C) 0 a 10% en peso de monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados y

- 20 (D) 0 a 30% en peso de otros monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados

y tienen un peso molecular promedio M<sub>w</sub> de > 100.000.

Estos copolímeros son útiles en composiciones de lavado automático de platos (ADW), composiciones de lavado de platos a mano, y limpiadores de superficies duras.

- 25 En el proceso de lavado, se distingue entre detergencia primaria y secundaria. Por detergencia primaria se entiende como la eliminación real de la suciedad de los artículos textiles. Por detergencia secundaria se entiende la prevención de los efectos que son producidos como resultado de la redeposición de la suciedad desprendida del líquido de lavado en el tejido. Los textiles se vuelven cada vez más grises de una operación de lavado a otra y este proceso insidioso de agrisamiento difícilmente puede ser revertido. Con el fin de proteger los textiles fabricados con algodón del agrisamiento, a menudo son añadidas al detergente sales de sodio de carboximetilcelulosa (CMC). Los ácidos poliacrílicos y los copolímeros de ácido acrílico y ácido maléico también tienen una acción inhibitoria del agrisamiento.
- 30 Sin embargo, la acción de dichos polímeros no es satisfactoria para la suciedad que contiene arcilla. El documento WO-A-93/22358 describe espesantes y dispersantes para preparaciones cosméticas que están basadas en copolímeros de al menos 50% en peso de un monómero aniónico, tal como ácido acrílico, y hasta 50% en peso de un compuesto de amonio cuaternario olefinicamente insaturado. Los copolímeros pueden comprender, como
- 35 comonomero adicional, un éster (met)acrílico, con ésteres (met)acrílicos de alcoholes reaccionados con óxido de alquileno que también son especificados como posibles comonomeros. Sin embargo, sólo son desvelados explícitamente los copolímeros que comprenden metacrilato de estearilo como comonomero, y entonces sólo en cantidades de como máximo 2,4% en peso.

- 40 El documento WO-00/39176 desvela el uso de copolímeros de monómeros aniónicos, catiónicos y no iónicos como espesantes o mejoradores reológicos para preparaciones cosméticas y farmacéuticas. Aunque los ésteres (meta)acrílicos de alcoholes alcoxilados son enumerados como posibles comonomeros no iónicos, cabe señalar que sólo deben estar presentes en pequeñas cantidades ya que, de lo contrario, la temperatura de transición vítrea de los copolímeros es reducida. Además, el documento WO-01/05874 describe las poliaminas zwitteriónicas que son obtenidas mediante la alcoxilación de las poliaminas y la subsiguiente cuaternización y sulfatación, y que son
- 45 adecuadas para la eliminación de la suciedad que contiene arcilla de los textiles.

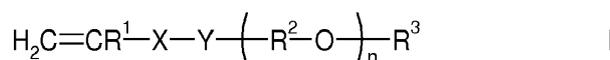
Finalmente, el documento DE-A-100 62 355 desvela copolímeros de monómeros no iónicos aniónicos, catiónicos e insolubles en agua para el tratamiento de superficie. Por consiguiente, dichos monómeros no iónicos no tienen bloques de óxido de alquileno, y su proporción en los copolímeros es como máximo de 16% en peso.

El documento WO 2005/049676 desvela un copolímero que comprende, en forma copolimerizada, monómeros de óxido de polialquileno monoetilénicamente insaturado de la fórmula  $H_2C=CR_1-X-Y-(-R_2-O-)_n-R_3$ , nitrógeno cuaternario que contiene monómero monoetilénicamente insaturado, monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados y otros monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados y que tiene un peso molecular promedio  $M_w$  de 2.000 a 100.000. Los copolímeros son usados como detergentes.

Es un objeto de la presente invención proporcionar aditivos poliméricos para detergentes que son caracterizados por sus propiedades de aplicación ventajosas generales, en particular tienen detergencia primaria y secundaria mejoradas y pueden ser incorporados de manera fácil y estable a las formulaciones de detergentes sólidos y líquidos para el lavado automático de vajilla (ADW), lavado de vajilla a mano y limpieza de superficies duras.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que este objeto es logrado por medio de copolímeros que comprenden, en forma copolimerizada,

(A) 60 a 99% en peso de al menos un monómero de óxido de polialquileno monoetilénicamente insaturado de la fórmula I



en el que las variables tienen los siguientes significados:

X es -CH<sub>2</sub>- o -CO-, si Y es -O-;

es -CO-, si Y es -NH-;

Y es -O- o -NH-;

R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo;

R<sup>2</sup> son radicales de alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> idénticos o diferentes, que pueden ser lineales o ramificados y pueden estar dispuestos en bloque o aleatoriamente;

R<sup>3</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

n es un número entero 25 a 75, preferentemente 45 a 70, más preferentemente 45 a 65, más preferentemente 50 a 65, y más preferentemente 51 a 65.

(B) 1 a 40% en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contenga nitrógeno cuaternario (monómero (B)),

(C) 0 a 10% en peso de monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados (monómero (C)), y

(D) 0 a 30% en peso de otros monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados (monómero (D)),

y tienen un peso molecular promedio  $M_w$  de > 100.000. En una realización, los copolímeros de la presente invención tienen un peso molecular promedio  $M_w$  de > 100.000 a 1.000.000, de > 100.000 a 750.000, > 100.000 a 500.000, > 100.000 a 400.000, o > 100.000 a 300.000. El límite superior del peso molecular promedio depende de la viscosidad deseada del copolímero de la invención, en el que la viscosidad aumenta con el aumento del peso molecular promedio.

En el contexto de la presente invención, el peso molecular promedio  $M_w$  y el peso molecular promedio  $M_n$  son determinados preferentemente por Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC) según lo conocido en la técnica y según lo descrito y ejemplificado a continuación en la presente memoria. En este contexto, las condiciones de separación de SEC son preferentemente tres columnas de gel de red vinil polimérica hidrófilas, en agua destilada en presencia de 0,1 % (p/p) de ácido trifluoroacético/NaCl 0,1 M a 35°C. Preferentemente, la calibración es realizada con estándar de poli(2-vinilpiridina) de distribución estrecha, de la compañía PSS, Alemania, con pesos moleculares  $M_w$  = 620 a  $M_w$  = 2.070.000.

Los copolímeros preferentes de acuerdo con la invención comprenden, como componente copolimerizado (A), monómeros de óxido de polialquileno monoetilénicamente insaturado de la fórmula I en los que las variables tienen los siguientes significados:

X es -CO-;

Y es -O-;

R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo;

R<sup>2</sup> son radicales alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> lineales o ramificados idénticos o diferentes dispuestos en bloque o aleatoriamente, preferentemente etileno, 1,2- o 1,3- propileno o sus mezclas, particularmente preferentemente etileno;

R<sup>3</sup> es metilo;

5 n es un número entero de 5 a 30.

De manera correspondiente a la fórmula I, los monómeros (A) son, por ejemplo,

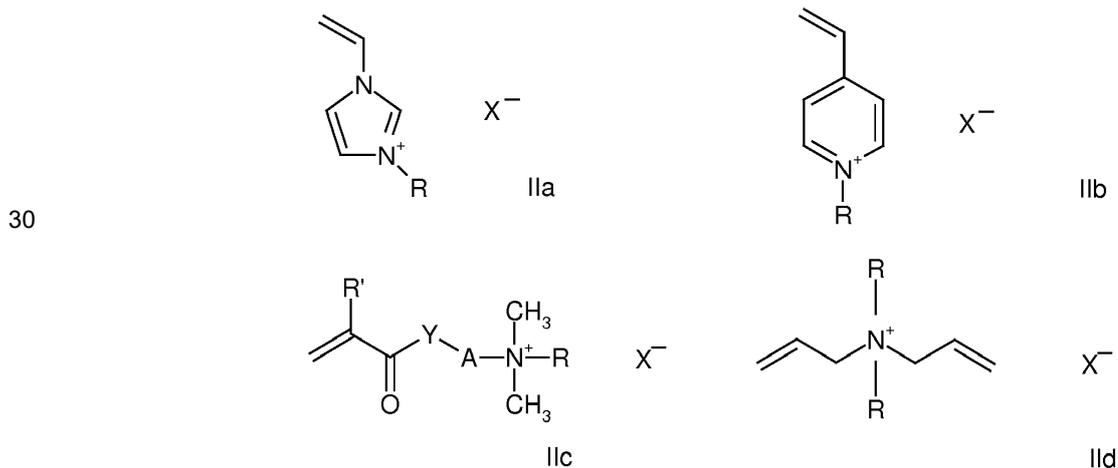
- productos de reacción de ácido (meta)acrílico con polialquilenglicoles que no están rematados terminalmente, rematados terminalmente en un extremo por radicales alquilo, aminados en un extremo o rematados terminalmente por radicales alquilo y aminados en un extremo;
- 10 - éteres alquilo de polialquilenglicoles que no están rematados terminalmente o que están rematados terminalmente por radicales alquilo, fenilo o alquilfenilo.

Los monómeros preferentes (A) son los (met)acrilatos y éteres alilo, en el que los acrilatos y principalmente los metacrilatos son particularmente preferentes.

Los ejemplos particularmente adecuados de los monómeros (A) que pueden ser mencionados son:

- 15 - metilpolietilenglicol (met)acrilato y (met)acrilamida, metilpolipropilenglicol (met)acrilato y (met)acrilamida, metilpolibutilenglicol (met)acrilato y (met)acrilamida, metilpoli(propileno óxido-co-etileno) (met)acrilato y (met)acrilamida, etilpolietilenglicol (met)acrilato y (met)acrilamida, etilpolipropilenglicol (met)acrilato y (met)acrilamida, etilpolibutilenglicol (met)acrilato y (met)acrilamida y etilpoli(propileno óxido-co-etileno óxido) (met)acrilato y (met)acrilamida, cada uno con 3 a 50, preferentemente 3 a 30 y particularmente
- 20 - éteres de alil etilenglicol y éteres de alil metilenglicol, éteres de alil propilenglicol y éteres de alil metilpropilenglicol, cada uno con 3 a 50, preferentemente 3 a 30 y particularmente preferentemente 5 a 30, unidades de óxido de alqueno, en el que es preferente metilpolietilenglicol acrilato y metilpolietilenglicol metacrilato es particularmente preferente;
- 25 La proporción de monómeros (A) en los copolímeros de acuerdo con la invención es 60 a 99% en peso, preferentemente 65 a 90% en peso.

Los monómeros (B) que son adecuados para los copolímeros de acuerdo con la invención son monómeros que tienen la fórmula IIa a IIc:



Las variables de estas fórmulas tienen los siguientes significados:

- 35 R es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bencilo, preferentemente metilo, etilo o bencilo;
- R' es hidrógeno o metilo;
- Y es -O- o -NH-;

A es alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, preferentemente alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> de cadena recta o ramificada, en particular 1,2-etileno, 1,3 y 1,2-propileno o 1,4-butileno;

X- es haluro, tal como yoduro y preferentemente cloruro o bromuro, sulfato alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente metilo sulfato o etilo sulfato, sulfonato alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente metilsulfonato o etilsulfonato, y carbonato alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

En una realización de la presente invención, para el monómero (B) es preferente un monómero de acuerdo con la fórmula IIa.

Los ejemplos específicos de monómeros preferentes (B) que pueden ser mencionados incluyen:

– cloruro de 3-metil-1-vinilimidazolio, sulfato de metilo de 3-metil-1-vinilimidazolio, sulfato de etilo de 3-etil-1-vinilimidazolio, cloruro de 3-etil-1-vinilimidazolio y cloruro de 3-bencil-1-vinilimidazolio;

– cloruro de 1-metil-4-vinilpiridinio, sulfato de metilo de 1-metil-4-vinilpiridinio y cloruro de 1-bencil-4-vinilpiridinio;

– cloruro de metacrilidopropiltrimetilamonio, cloruro de metacrilidoetiltrimetilamonio, cloruro de acrilato de etilo de trimetilamonio y sulfato de metilo, cloruro de metacrilato de etilo de trimetilamonio y sulfato de metilo, sulfato de etilo de acrilato de dimetiletilamonio, sulfato de etilo de metacrilato de dimetiletilamonio, cloruro de acrilato de trimetilamonio propilo y cloruro de metacrilato de trimetilamonio y sulfato de metilo;

– cloruro de dimetildialamonio y cloruro de dietildialamonio.

Los monómeros (B) muy particularmente preferentes incluyen cloruro de 3-metil-1-vinilimidazolio, sulfato de metilo de 3-metil-1-vinilimidazolio, cloruro de metacrilato de metacrilato de trimetilamonio, sulfato de etilo de dimetiletilamonio y cloruro de dimetildialamonio.

Los copolímeros de acuerdo con la invención comprenden 1 a 40% en peso, preferentemente 3 a 30% en peso, de monómero (B).

La relación de peso de (A) a (B) es preferentemente  $\geq 2:1$ .

En general y para evitar cualquier duda, tal como se usa en la presente memoria y a menos que se describa específicamente lo contrario, en el término "monómero monoetilénicamente insaturado" el adverbio "monoetilénicamente" se refiere a "insaturado". Es decir, un monómero (B) de acuerdo con la presente invención significa monómeros que son monoetilénicamente insaturados, si bien no requiere que haya sólo un grupo etilo en el monómero.

Como monómeros opcionales (C), los copolímeros de acuerdo con la invención pueden comprender monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados.

Los monómeros adecuados (C) son, por ejemplo:

– ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados que tienen preferentemente 3 a 6 átomos de carbono, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotonico y ácido vinilacético, siendo preferente ácido acrílico y ácido metacrílico;

– ácidos dicarboxílicos insaturados, que preferentemente tienen 4 a 6 átomos de carbono, tal como ácido itacónico y ácido maleico, sus anhídridos, tal como anhídrido maleico;

– ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, tal como ácido vinilsulfónico, ácido acrilamidopropanosulfónico, ácido metílico-sulfónico, ácido metacril-sulfónico, ácido m- y p-estirenosulfónico, ácido (met)acrilamidometanosulfónico, ácido (met)acrilamidoetanosulfónico, ácido (met)acrilamidopropanosulfónico, ácido 2-(meta)acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-butanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxiopropanosulfónico, acrilato de ácido metansulfónico, acrilato de ácido etanosulfónico, acrilato de ácido propanosulfónico, ácido aliloxibenceno-sulfónico, ácido metaliloxibencenosulfónico y ácido 1-aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico;

– ácidos fosfónicos etilénicamente insaturados, tal como ácido vinilfosfónico y ácido m- y p-estirenofosfónico;

– ésteres de fosfato ácido de mono(met)acrilatos de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> glicol y mono(met)acrilatos de poli(alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)glicol, tal como mono(met)acrilato de etilenglicol, mono(met)acrilato de propilenglicol, mono(met)acrilatos de polietilenglicol y mono(met)acrilatos de polipropilenglicol.

Los monómeros aniónicos (C) pueden estar presentes en forma de ácidos libres o en forma de sal, especialmente en forma de metal alcalino y amonio, en particular sales de alquilamonio, siendo las sales preferentes las sales de sodio.

Los monómeros preferentes (C) son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido vinilsulfónico, ácido 2-(meta)acrilamido-2-metilpropanosulfónico y ácido vinilfosfónico, siendo particularmente preferente ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

5 La proporción de los monómeros (C) en los polímeros de acuerdo con la invención puede ser de hasta 39% en peso, preferentemente hasta 30%, más preferentemente hasta 20%, más preferentemente hasta 10% en peso. El contenido mínimo del componente (C) en este contexto puede ser de 0%, preferentemente al menos 3% en peso. Por ejemplo, el polímero de acuerdo con la presente invención puede contener 3 a 30% en peso de componente (C).

10 Si los monómeros (C) están presentes en los polímeros de acuerdo con la invención, entonces la relación de peso de (B) a (C) es preferentemente  $\geq 2:1$ , más preferentemente  $\geq 2.5:1$ . En una realización específica de la presente invención, la relación de peso de (B) a (C) resulta en un copolímero que tiene un cargo catiónico neto global.

Como monómero opcional (D), los copolímeros de acuerdo con la invención pueden comprender monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados adicionales.

Los monómeros adecuados (D) incluyen, por ejemplo:

- 15 – ésteres de ácidos carboxílicos  $C_3$ - $C_6$  monoetilénicamente insaturados, especialmente ácido acrílico y ácido metacrílico, con alcoholes  $C_1$ - $C_{22}$  monohídricos, en particular alcoholes  $C_1$ - $C_{16}$ ; y ésteres hidroxialquilo de ácidos carboxílicos  $C_3$ - $C_6$  monoetilénicamente insaturados, especialmente ácido acrílico y ácido metacrílico, con alcoholes  $C_2$ - $C_4$  divalentes, tal como metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, n-butil (met)acrilato, sec-butil (met)acrilato, terc-butil (met)acrilato, etilhexil (met)acrilato, decil (met)acrilato, lauril (met)acrilato, isobornil (met)acrilato, cetil (met)acrilato, palmito (met)acrilato y estearil (met)acrilato, hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato e hidroxibutil (met)acrilato;
- 20 – amidas de ácidos carboxílicos  $C_3$ - $C_6$  monoetilénicamente insaturados, especialmente ácido acrílico y ácido metacrílico, con alquilaminas  $C_1$ - $C_{12}$  y di(alquil  $C_1$ - $C_4$ )aminas, tal como N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-etil-(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N-terc-butil(met)acrilamida, N-terc-octil(met)acrilamida y N-undecil(met)acrilamida, y (met)acrilamida;
- 25 – ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos  $C_2$ - $C_{30}$  saturados, en particular ácidos  $C_2$ - $C_{14}$  carboxílicos, tal como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo y laurato de vinilo;
- éteres vinílicos alquilo  $C_1$ - $C_{30}$ , en particular éteres vinílicos alquilo  $C_1$ - $C_{18}$ , tal como éter metílico vinílico, éter etílico vinílico, éter n-propílico vinílico, éter isopropílico vinílico, éter n-butílico vinílico, éter isobutílico vinílico, éter 2-etilhexílico vinílico y éter octadecílico vinílico;
- 30 – N-vinilamidas y N-vinilactama, tal como N-vinilformamida, N-vinil-N-metil-formamida, N-vinilacetamida, N-vinil-N-metilacetamida, N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona y N-vinilcaprolactama;
- olefinas alifáticas y aromáticas, tal como etileno, propileno,  $C_4$ - $C_{24}$ - $\alpha$ -olefinas, en particular  $C_4$ - $C_{16}$ - $\alpha$ -olefinas, por ejemplo, butileno, isobutileno, diisobuteno, estireno y  $\alpha$ -metilestireno, y también diolefinas de doble enlace activo, por ejemplo, butadieno;
- 35 – nitrilos insaturados, tal como acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Los monómeros (D) preferentes son metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, (met)acrilamida, acetato de vinilo, propionato de vinilo, éter metílico vinílico, N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Si los monómeros (D) están presentes en los copolímeros de acuerdo con la invención, entonces su proporción puede ser de hasta 30% en peso.

40 Los copolímeros de acuerdo con la invención tienen un peso molecular promedio  $M_w$  de  $> 100.000$ . En una realización, los copolímeros de la presente invención tienen un peso molecular promedio  $M_w$  de  $> 100.000$  a  $1.000.000$ , de  $> 100.000$  a  $750.000$ , de  $> 100.000$  a  $500.000$ , de  $> 100.000$  a  $400.000$ , o de  $> 100.000$  a  $300.000$ . El límite superior del peso molecular promedio depende de la viscosidad deseada del copolímero de la invención, en el que la viscosidad aumenta con el aumento en peso molecular promedio.

45 Los copolímeros de acuerdo con la invención pueden ser preparados por polimerización de radicales libres de los monómeros (A) y (B) y, si se desea, (C) y/o (D).

50 En lugar de los monómeros cuaternizados (B), también es posible usar las aminas terciarias correspondientes. En este caso, la cuaternización es llevada a cabo después de la polimerización mediante la reacción del copolímero resultante con agentes alquilantes, tal como halogenuros de alquilo, sulfatos de dialquilo y carbonatos de dialquilo, o haluros de bencilo, tal como cloruro de bencilo. Los ejemplos de agentes alquilantes adecuados que pueden ser

mencionados son cloruro, bromuro y yoduro de metilo, cloruro y bromuro de etilo, sulfato de dimetilo, sulfato de dietilo, carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo.

5 Los monómeros aniónicos (C) pueden ser usados en la polimerización, ya sea en forma de ácidos libres o en una forma parcial o totalmente neutralizada con bases. Las bases adecuadas para neutralización son bases inorgánicas, tal como hidróxidos metálicos alcalinos, carbonatos metálicos alcalinos y carbonatos de hidrógeno y amoníaco, y bases orgánicas, tal como aminas, en particular, aminas del alcohol. Los ejemplos específicos que pueden ser enumerados son: solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de hidrógeno de sodio, etanolamina, dietanolamina y trietanolamina.

10 La polimerización de los monómeros por radicales libres puede ser llevada a cabo de acuerdo con todos los procedimientos conocidos, siendo preferentes los procesos de polimerización en solución y de polimerización en emulsión.

La polimerización ventajosamente es llevada a cabo en agua. Sin embargo, también es posible usar mezclas de agua y disolventes orgánicos polares o disolventes orgánicos polares por sí solos como medio de reacción.

15 Los ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son alcoholes monohídricos alifáticos y cicloalifáticos, tal como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-hexanol y ciclohexanol, y alcoholes polihídricos, por ejemplo, glicoles, tal como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol, y glicerol, éteres alquilo de alcoholes polihídricos, tal como los éteres metílico y etílico de dichos alcoholes dihídricos, alcoholes éticos, tal como dietilenglicol, trietilenglicol y dipropilenglicol, éteres cíclicos, tal como tetrahidrofurano y dioxano, y cetonas, tal como acetona. Los iniciadores de polimerización adecuados son compuestos que se descomponen térmica o  
20 fotoquímicamente (fotoiniciadores) para formar radicales libres.

Entre los iniciadores de polimerización activables térmicamente, son preferentes los iniciadores con una temperatura de descomposición en el intervalo de 20 a 180°C, en particular de 50 a 90°C. Los ejemplos de iniciadores térmicos particularmente preferentes son los compuestos inorgánicos de peroxo, tal como peroxodisulfatos (amonio y, preferentemente, peroxodisulfato de sodio), peroxosulfatos, percarbonatos y peróxido de hidrógeno; compuestos de peroxo orgánico, tal como peróxido de diacetilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de diamilo, peróxido de diocanoilo, peróxido de didecanilo, peróxido de diluir, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(o-tolilo), peróxido de succinilo, peracetato de terc-butilo, permeado de terc-butilo, perisobutirato de terc-butilo, perpivalente de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, perneodecanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de comeno, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo y peroxidicarbamato de diisopropilo, compuestos azoicos, tal como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), diclorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina) y diclorhidrato de azobis(2-amidinopropano).  
30

Los ejemplos de fotoiniciadores adecuados son benzofenona, acetofenona, éter de benzoína, cetonas de dialquilo bencilo y sus derivados.

35 Los iniciadores de polimerización son usados de acuerdo con los requisitos del material a ser polimerizado, generalmente en cantidades de 0,01 a 15% en peso, preferentemente de 0,5 a 5% en peso, en cada caso en base a los monómeros a ser polimerizados, y pueden ser usados individualmente o, para aprovechar los efectos sinérgicos ventajosos, en combinación unos con otros.

40 Para limitar las masas molares de los copolímeros de acuerdo con la invención, pueden ser añadidos reguladores habituales durante la polimerización, por ejemplo, compuestos de mercapto, tal como mercaptoetanol, ácido tioglicólico y disulfito de sodio, o compuestos de fosfito tal como hipofosfito de sodio. Las cantidades adecuadas de regulador son generalmente de 0,01 a 10% en peso, preferentemente de 0,1 a 5% en peso, en base a los monómeros a ser polimerizados.

La temperatura de polimerización es generalmente de 10 a 200°C, especialmente de 50 a 100°C.

45 La polimerización es llevada a cabo preferentemente bajo presión atmosférica. Sin embargo, también puede ser llevada a cabo en un sistema cerrado bajo la presión autógena que desarrolla.

Los copolímeros de acuerdo con la invención son excelentemente adecuados para la limpieza de superficies duras.

Los copolímeros de acuerdo con la invención son adecuados en particular como aditivo para detergentes sólidos y líquidos para el lavado automático de vajilla (ADW), lavado de platos a mano y limpieza de superficies duras.

50 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención y no deben interpretarse como una limitación de la invención a ninguna de las realizaciones descritas en dichos ejemplos.

**Ejemplos**

Todas las marcas comerciales a las que se hace referencia en la presente memoria representan compuestos/composiciones al 01 de enero de 2015, a menos que se indique específicamente lo contrario.

**Síntesis de copolímeros****5 Procedimiento GPC (SEC):**

El peso molecular promedio en peso  $M_w$  y el peso molecular promedio en número  $M_n$  de los polímeros fue determinado por la técnica de Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC). Las condiciones de separación de la SEC fueron tres columnas de gel de red vinil polimérica hidrófilas, en agua destilada en presencia de 0,1% (p/p) de ácido trifluoroacético/NaCl 0,1 M a 35°C. La calibración fue realizada con estándar de poli(2-vinilpiridina) de distribución estrecha, de la compañía PSS, Alemania, con pesos moleculares  $M_w = 620$  a  $M = 2.070.000$ .

**Ejemplo P1:****MPEG-MA/QVI, 80/20 % en peso, aprox. 45 unidades EO**

En un recipiente agitado de 4 L, fue cargada agua (838,5 g) y calentada a 90 °C bajo un flujo de nitrógeno. Fue añadida una solución de Wako V50 (1,35 g, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en agua (12,15 g) durante 4 h y una solución de metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular aproximado de 2000 g/mol (50%, 1080 g, Visiomer MPEG 2005 MA W, Evonik Industries) y 3-metil-1-vinil-1H-imidazolio-metil-sulfato ("QVI", 45%, 300 g, BASF SE) durante 3 horas. La mezcla de polimerización fue mantenida a esta temperatura durante 30 minutos adicionales una vez terminadas ambas corrientes. Posteriormente, fue añadida una solución de Wako V50 (3,38 g) en agua (30,38 g) durante 15 min, fue agitada durante 1 h y dejada enfriar a temperatura ambiente. La GPC proporcionó valores de  $M_w = 143.000$  g/mol y  $M_n = 30.300$  g/mol.

**Ejemplo P2:****ADW con MPEG 3000, RD199517, GM0006-53; MPEG-MA/QVI, 80/20 % en peso, aprox. 65 unidades EO**

En un recipiente agitado de 2 L, fue cargada agua (374,9 g) y calentada a 90 °C bajo un flujo de nitrógeno. Fue añadida una solución de Wako V50 (0,65 g, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en agua (12,31 g) durante 4 h y una solución de metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular aproximado de 3000 g/mol (50%, 518,4 g) y 3-metil-1-vinil-1H-imidazolio-metilsulfato (45%, 144 g, BASF SE) durante 3 horas. La mezcla de polimerización fue mantenida a esta temperatura durante 30 minutos adicionales una vez terminadas ambas corrientes. Posteriormente, fue añadida una solución de Wako V50 (1,62 g) en agua (30,78 g) durante 1 h, y dejada enfriar a temperatura ambiente. La GPC proporcionó valores de  $M_w = 138.000$  g/mol y  $M_n = 10.900$  g/mol.

**30 Ejemplo P3:****80/20 MPEG-MA/QVI, aprox. 45 unidades EO**

En un recipiente agitado de 2 L fueron cargados agua (152,61 g) e hipofosfito de sodio monohidratado (0,61 g) y calentados a 90°C bajo un flujo de nitrógeno. Fue añadida una solución de peroxodisulfato de sodio (2,35 g) en agua (21,14 g) durante 4 h y una solución de metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 2000 g/mol (50 %, 648 g) y 3-metil-1-vinil-1H-imidazolio-metilsulfato (45 %, 188,1 g) durante 3 horas. La mezcla de polimerización fue mantenida a esta temperatura durante 30 minutos adicionales una vez terminadas ambas corrientes. Posteriormente fue añadida una solución de persulfato de sodio (2,03 g) en agua (18,23 g) durante 15 min, fue agitada durante 1 h y dejada enfriar a temperatura ambiente. La GPC dio valores de  $M_w = 116.000$  g/mol y  $M_n = 4.190$  g/mol.

**40 Copolímero C:****80/20 MPEG EO45/QVI, MW 100.000**

En un recipiente agitado de 4 L fue cargada agua (280,8 g) y calentada a 90°C bajo un flujo de nitrógeno. Fue añadida una solución de Wako V50 (2,40 g, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en agua (24,00 g) durante 4 h y una solución de metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular aproximado de 2000 g/mol (50%, 384,00 g, Visiomer MPEG 2005 MA W, Evonik Industries) y 3-metil-1-vinil-1H-imidazolio-metilsulfato (45 %, 106,67 g, BASF SE) durante 3 horas. La mezcla de polimerización es mantenida a esta temperatura durante 30 minutos adicionales una vez terminadas ambas corrientes. Posteriormente, fue añadida una solución de Wako V50 (1,20 g) en agua (12,00 g) durante 15 min, fue agitada durante 1 h y dejada enfriar a temperatura ambiente. La GPC dio valores de  $M_w = 100.000$  g/mol.

50

**Copolímero D:****80/20 MPEG EO45/QVI, MW 179.000**

5 En un recipiente agitado de 4 L fue cargada agua (312,45 g) y calentada a 90°C bajo un flujo de nitrógeno. Fue añadida una solución de Wako V50 (0,27 g, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en agua (26,46 g) durante 4 h y una solución de metacrilato de metoxipolietilenglicol con un peso molecular aproximado de 2000 g/mol (50%, 432,00 g, Visiomer MPEG 2005 MA W, Evonik Industries) y 3-metil-1-vinil-1H-imidazolio-metilsulfato (45 %, 120,00 g, BASF SE) durante 3 horas. La mezcla de polimerización fue mantenida a esta temperatura durante 30 minutos adicionales una vez terminadas ambas corrientes. Posteriormente, fue añadida una solución de Wako V50 (1,35 g) en agua (13,50 g) durante 15 min, fue agitada durante 1 h y dejada enfriar a temperatura ambiente. La GPC dio valores de  $M_w = 179.000$  g/mol y  $M_n = 32.900$  g/mol.

10 Todos los polímeros usados para los ejemplos no enumerados anteriormente son preparados de manera similar a estos ejemplos.

**Ejemplos de lavado de platos**

15 Fueron preparados los siguientes ejemplos de composiciones para lavado de platos, composición A, C y E, que comprenden un copolímero de acuerdo con la invención y las composiciones B y D como referencias comparativas fuera del ámbito de la invención. Las composiciones fueron realizadas en bolsas solubles en agua de doble compartimiento superpuestas. Un compartimento contenía la composición sólida y el otro la composición líquida.

Tabla 1. Formulaciones

Sección de polvo	Composiciones (g/activo por lavado)				
	A	B	C	D	E
Carbonato de sodio	7,0	7,0	6,4	6,4	6,4
MGDA	2,2	2,2	2,8	2,8	2,8
Polímero sulfonado	1,5	1,5	1,0	1,0	1,0
Percarbonato	1,4	1,4	0,9	0,9	0,9
Activador de blanqueador	0,3	0,3	-	-	-
Catalizador de blanqueador	1 mg	1 mg	1 mg	1 mg	1 mg
Tensioactivo no iónico 1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Stainzyme Plus	3 mg	3 mg	3 mg	3 mg	3 mg
Ultimase	10 mg	10 mg	34 mg	34 mg	34 mg
HEDP	0,1	0,1	-	-	-
Polímero de ejemplo P1 de acuerdo con la invención	0,5	-	0,5	-	-
Copolímero D de acuerdo con la invención	-	-	-	-	0,5
Copolímero 3 como referencia	-	0,5	-	0,5	-
<b>Sección líquida</b>					
Tensioactivo no iónico 1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Tensioactivo no iónico 2	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
DPG	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
<b>Película soluble en agua</b>					
PVA	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

## ES 2 808 285 T3

	MGDA	Sal trisódica de ácido metilglicinodiacético, suministrado por BASF
	Polímero Sulfonado	Acusol 588 suministrado por Rohm & Haas
	Activador de blanqueador	Tetraacetililenodiamina
5	Catalizador de blanqueador	Nitrato acetato de pentaaminocobalto
	Tensioactivo no iónico 1	Plurafac SLF 180, suministrado por BASF
	Tensioactivo no iónico 2	Lutensol TO7, suministrado por BASF
	HEDP	Ácido 1-hidroxietano 1,1-difosfónico
	Polímero de ejemplo 1	MPEG 80% en peso con 45 EO y QVI 20% en peso, $M_w$ 143.000
10	Copolímero D	MPEG 80% en peso con 45 EO y QVI 20% en peso, $M_w$ 179.000
	Copolímero 3	MPEG 95% en peso con 45 EO y QVI 5% en peso, $M_w$ 10.800 (fuera del ámbito de la invención)

15 Para demostrar el beneficio de la presente invención, fueron contados el número de manchas que quedaban en los vasos y recipientes de plástico, los vasos y recipientes fueron lavados 5 veces en un lavavajillas usando las composiciones de limpieza para lavavajillas automáticos mostradas en la Tabla 1. Las composiciones B y D son comparativas (comprenden un copolímero con un peso molecular promedio fuera del ámbito de las reivindicaciones). Las composiciones A, C y E son composiciones de acuerdo con la invención.

### Procedimiento de prueba

20 La suciedad 1 es preparada con el siguiente protocolo:

Ingrediente	Peso	Tolerancia
Fécula de patata - Tipiak (Fecule)	136g	± 0,5g
Harina de trigo - Rochambeau (Farine de ble)	109,5	± 0,5g
Aceite vegetal - Asda	108g	± 0,5g
Margarina - Stork	108g	± 0,5g
Manteca de cerdo - Asda	108g	± 0,5g
Crema de leche	219g	± 0,5g
Pasta para hornear - Asda Best for Baking	108g	± 0,5g
Huevos grandes	219g	± 0,5g
Leche entera - Asda Own	219g	± 0,5g
Kétchup - Heinz	75g	± 0,5g
Mostaza - Amora, Moutarde de Dijon	100g	± 0,5g
Ácido benzoico – por ej., Fluka o equivalente	18,5g	± 0,2g
Agua dura	918g	± 1g
Total	2446	

1. Pesar las cantidades adecuadas de cada ingrediente detallado con anterioridad.
2. Añadir agua a la fécula de patata, calentar en una sartén hasta que sea formado un gel. Dejar la sartén enfriar a temperatura ambiente durante la noche.
- 5 3. Añadir el ketchup y la mostaza a un tazón y mezclar vigorosamente usando Blixer Coupe 5VV (Velocidad 6) hasta que estén completamente combinados, 1 minuto.
4. Derretir la margarina (1 min), la manteca de cerdo (2 min) y la pasta para hornear (1 min) individualmente en el microondas (potencia máxima 750W) y dejar enfriar a temperatura ambiente (15 min) y luego mezclar enérgicamente.
5. Añadir harina de trigo y ácido benzoico a un bol y mezclar enérgicamente.
- 10 6. Romper 5-6 huevos grandes en un tazón y mezclar vigorosamente (1 min).
7. Pesar 219 g de los huevos en un tazón. Añadir 219 g de aceite vegetal a los huevos y revolver con una batidora de mano (1 min)
8. Mezclar la crema y la leche en un tazón (1 min)
9. Añadir todos los ingredientes juntos en un gran recipiente y mezclar enérgicamente (10 minutos)
- 15 10. Pesar lotes de 50 g de esta mezcla en botes de plástico y congelar.

La suciedad de la margarina-leche es preparada de la siguiente manera:

Ingrediente	Peso
Margarina Stork	1 kg
Leche en polvo Marvel	250g
Total	1,25 kg

1. Añadir la margarina Stork en una sartén y derretir la margarina a fuego lento.
2. Añadir lentamente la leche en polvo y agitar continuamente.
- 20 3. Dejar enfriar la mezcla y una vez solidificada, mezclar con una batidora de mano para homogeneizar la mezcla.
4. Guardar en la nevera.

25 Tres nuevos vasos Libbey por composición fueron lavados con un detergente lavavajillas estándar seguido por un lavado ácido con 20 g de polvo de ácido cítrico de grado alimenticio; ambos lavados fueron realizados con agua blanda (3 US gpg), en un ciclo normal a 50°C.

### **Ejemplo 1**

30 La prueba de múltiples ciclos fue realizada con un lavavajillas Miele, en un ajuste normal de lavado a 50°C. En cada ciclo fueron añadidos 50 g de suciedad 1 al lavavajillas al inicio del lavado, además fueron esparcidos 50 g de suciedad de margarina-leche en dos sartenes de acero (25g por sartén) que fueron añadidos en la cesta del fondo como lastre. La dureza del agua era de 20 US gpg.

35 Los vasos fueron lavados (5 ciclos) con la Composición A que comprende un copolímero de acuerdo con la invención y con la Composición B, fuera del alcance de la invención. Después de ejecutar 5 ciclos consecutivos, los vasos y recipientes fueron fotografiados contra un fondo negro y las imágenes fueron analizadas usando un software asistido por ordenador para contar las manchas en los vasos y recipientes. Una mancha es definida como un grupo circular mayor que 4 píxeles con una escala de grises más alta (4 unidades) en comparación con el fondo.

Tabla 2: número de manchas en los vasos después de 5 ciclos

Vasos	Recuento de manchas
Composición A	65
Composición B	104

5 Como puede observarse en la Tabla 2, el número de manchas en vasos lavados con la composición de la invención (Composición A) es significativamente menor que las de los vasos lavados con una composición comparativa (Composición B).

**Ejemplo 2**

10 Fue realizada una segunda prueba de múltiples ciclos usando un lavavajillas North American Maytag, con el agua de entrada precalentada a 55°C, el ciclo de lavado fue ajustado en un lavado normal a 55°C. En cada ciclo fueron añadidos 50 g de suciedad 1 al lavavajillas al comienzo del lavado, además fueron esparcidos 50 g de suciedad de margarina-leche en dos sartenes de acero (25 g por sartén) que fueron añadidos en la cesta del fondo como lastre. El agua de entrada era agua desionizada enriquecida con sales de CaCl<sub>2</sub> y MgCl<sub>2</sub> hasta 21 US gpg con una relación molar de Ca:Mg de 3:1. Dos recipientes de estireno/acrilonitrilo también fueron incluidos en la prueba, estos no fueron tratados previamente y fueron lavados sin uso.

15 Después de ejecutar 5 ciclos consecutivos, los vasos y recipientes fueron fotografiados contra un fondo negro y las imágenes fueron analizadas usando un software asistido por ordenador para contar las manchas en los vasos y recipientes. Una mancha es definida como un grupo circular mayor que 4 píxeles con una escala de grises más alta (4 unidades) en comparación con el fondo.

Tabla 3: número de manchas en vasos y recipientes de plástico después de 5 ciclos

	Recuento de manchas en vidrio	Recuento de manchas en plástico
Composición C	33	37
Composición D	83	50

20 Como puede observarse en la Tabla 3, el número de manchas en vasos de vidrio y recipientes de plástico lavados con la composición de la invención (Composición C) es significativamente menor que las de los vasos de vidrio y recipientes de plástico lavados con una composición comparativa (Composición D). Los vasos de vidrio y recipientes de plástico lavados con la Composición C presentan un mejor brillo que los lavados con la Composición D.

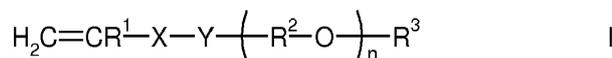
25

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero que comprende, en forma copolimerizada,

(A) 60 a 99% en peso de al menos un monómero de óxido de polialquileo monoetilénicamente insaturado de la fórmula I

5



en el que las variables tienen los siguientes significados:

X es -CH<sub>2</sub>- o -CO-, si Y es -O-;

10 es -CO-, si Y es -NH-;

Y es -O- o -NH-;

R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo;

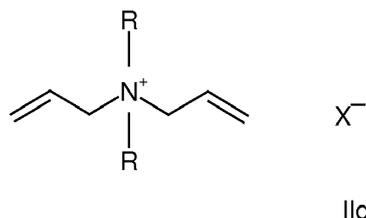
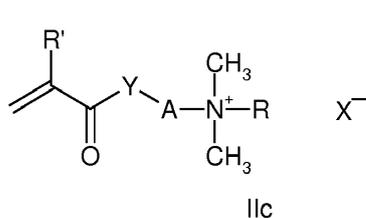
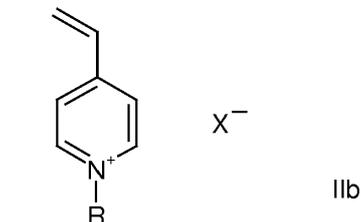
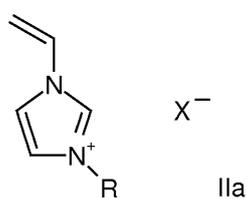
R<sup>2</sup> son radicales de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> idénticos o diferentes, que pueden estar dispuestos en bloque o aleatoriamente;

15 R<sup>3</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

n es un número entero de 25 a 75,

(B) 1 a 40% en peso de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado que contiene nitrógeno cuaternario seleccionado del grupo que consiste en monómeros de la fórmula IIa a IId

20



en el que las variables tienen los siguientes significados:

25 R es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o bencilo;

R' es hidrógeno o metilo;

Y es -O- o -NH-;

A es alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

X- es haluro, sulfato alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sulfonato alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y carbonato alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

30 (C) 0 a 10% en peso de monómeros aniónicos monoetilénicamente insaturados, y

(D) 0 a 30% en peso de otros monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados

y tiene un peso molecular promedio M<sub>w</sub> de > 100.000, medido por GPC (SEC) según lo descrito en la especificación.

2. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, en forma copolimerizada, como monómero (A), al menos un monómero de la fórmula I en el que las variables tienen los siguientes significados
- X es -CO--;
- Y es -O-;
- 5 R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo;
- R<sup>2</sup> es etileno, propileno o sus mezclas;
- R<sup>3</sup> es metilo;
- n es un número entero de 51 a 65.
3. El copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que comprende, en forma copolimerizada, 60 a 98% en peso de monómero (A), 1 a 39% en peso de monómero (B) y 1 a 39% en peso de monómero (C).
- 10 4. El copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la relación de peso de (A) a (B) es  $\geq 2:1$  y para el caso en que los copolímeros comprendan un monómero (C) en forma copolimerizada, la relación de peso de (B) a (C) es también  $\geq 2:1$ .
- 15 5. El copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la carga neta total de dicho copolímero es catiónica.