



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 330 011**

51 Int. Cl.:
C08F 220/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05005223 .2**

96 Fecha de presentación : **10.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1580201**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54 Título: **Composiciones acuosas de tratamiento y polímeros para su uso en las mismas.**

30 Prioridad: **15.03.2004 US 553082 P**
08.10.2004 US 962101

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.12.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.12.2009

73 Titular/es: **Akzo Nobel N.V.**
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es: **Rodrigues, Klein A.;**
Zuberbuehler, Adrian;
Holt, Stuart y
Beirsto, Kevin

74 Agente: **Molinero Zofío, Félix**

ES 2 330 011 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

Composiciones acuosas de tratamiento y polímeros para su uso en las mismas.

5 **Antecedentes de la invención**

Campo de la invención. Esta invención se refiere a composiciones acuosas de tratamiento para su uso como antise-llante y dispersante. Además, esta invención se refiere a polímeros para su uso en tales composiciones. Más específicamente, esta invención se refiere a polímeros que contienen bajas cantidades de sulfonato y a su uso en composiciones acuosas de tratamiento, incluyendo minimización de incrustaciones.

Información anterior. Existen muchos sistemas acuosos industriales que requieren que diversos materiales permanezcan en un estado soluble o suspendido o dispersado. Los ejemplos de sistemas acuosos incluyen sistemas de generación de vapor o agua de caldera, sistemas de agua de refrigeración, sistemas de depuración de gases, sistemas de molino de pulpa y papel, sistemas de desalación, sistemas de limpieza de material textil, vajilla, superficies duras, y sistemas de fondo de pozo que se encuentran durante la producción de pozos de gas, petróleo y geotérmicos. En muchos casos, el agua contiene (o bien de manera natural o bien por contaminación) componentes tales como sales inorgánicas que pueden producir problemas de acumulación, deposición y suciedad. Estas sales se forman por la reacción de cationes metálicos tales como calcio, magnesio o bario con aniones inorgánicos tales como fosfato, carbonato y sulfato. Las sales formadas tienen baja solubilidad en agua. A medida que aumenta su concentración en disolución o a medida que aumenta el pH o la temperatura del agua que las contiene, las sales tienden a precipitar en la disolución, cristalizar y formar depósitos duros o a incrustarse sobre las superficies. La formación de incrustaciones es un problema en equipos tales como dispositivos de transferencia de calor, calderas, pozos de recuperación secundaria de petróleo y lavavajillas automáticos, así como sobre sustratos que se lavan con tales aguas duras.

Muchos sistemas de agua de refrigeración hechos de acero al carbono experimentan problemas de corrosión, incluyendo intercambiadores de calor y torres de refrigeración industriales. La corrosión se combate mediante la adición de diversos inhibidores tales como compuestos de ortofosfato y/o compuestos de zinc. Sin embargo, la adición de fosfato aumenta la formación de sales de fosfato altamente insolubles tales como fosfato de calcio. La adición de compuestos de zinc puede conducir también a la precipitación de sales insolubles tales como hidróxido de zinc y fosfato de zinc. Además, comúnmente se encuentran otros materiales particulados inorgánicos tales como lodo, cieno y arcilla en el agua de refrigeración. Estos materiales particulados tienden a depositarse sobre las superficies, restringiendo de ese modo el flujo de agua y la transferencia de calor a menos que se dispersen de manera eficaz.

La estabilización de sistemas acuosos que contienen sales incrustantes y materiales particulados inorgánicos implica una variedad de mecanismos. Un mecanismo de estabilización es la dispersión de cristales de sal precipitados debido a la adsorción del inhibidor sobre los cristales precipitados. La adsorción del inhibidor puede estabilizar también el sistema facilitando la dispersión y posterior eliminación de otros materiales particulados suspendidos de sistemas acuosos tales como lodo, cieno y arcilla, y metales tales como hierro y zinc y sus sales insolubles. Otro mecanismo de estabilización implica la interferencia y la distorsión de la estructura de cristal de las incrustaciones por el inhibidor, haciendo a las incrustaciones menos adherentes a las superficies u otros cristales en formación o materiales particulados existentes.

En el lodo de perforación acuoso, se desea altamente la capacidad de un dispersante para desflocular y dispersar sólidos floculados y aglomerados, especialmente en fluidos ricos en electrolitos. Se sabe que los poliácridatos usados convencionalmente son sensibles a cationes divalentes que pueden introducirse en el fluido de perforación a través de formaciones que liberan electrolitos que contienen yeso, cal y otros depósitos de sal, o a través del agua usada en la formulación del lodo (por ejemplo, agua de mar). Por consiguiente, existe una necesidad de productos que proporcionen estabilidad reológica al lodo de perforación que contiene polielectrolitos, particularmente al lodo de alto contenido en sólidos (es decir, que tiene densidades superiores a 15 libras por galón).

En composiciones de ferrocemento se emplean aditivos poliméricos que mejoran características físicas, por ejemplo, el flujo y la trabajabilidad. Estos aditivos, con frecuencia denominados "plastificantes", mejoran también las características de flujo de las composiciones que los contienen, permitiendo que las composiciones de cemento se bombeen o viertan de manera eficaz y rellenen todos los espacios en un molde u otra estructura. Tales aditivos pueden usarse también en el diseño de composiciones de ferrocemento que tienen un contenido en agua reducido pero que todavía mantienen unas propiedades de flujo adecuadas.

En composiciones de limpieza, los polímeros pueden conferir muchas funciones útiles. Por ejemplo, pueden funcionar o bien independientemente o bien simultáneamente como reductores de la viscosidad en el procesamiento de detergentes en polvo. Pueden servir también como agentes antirredeposición, dispersantes, inhibidores de la formación de incrustaciones y depósitos, modificadores de cristales y/o agentes auxiliares de detergente que pueden reemplazar parcial o completamente a materiales usados como adyuvantes mientras que confieren propiedades de acción detergente óptimas a los tensioactivos.

ES 2 330 011 T3

Por ejemplo, el documento EP 0 727 448 da a conocer el uso de polímeros solubles en agua preparados a partir de un polímero de ácido aliloxibencenosulfónico, un monómero no iónico copolimerizable y un monómero de ácido olefínicamente insaturado copolimerizable para dispersar materia particulada y para inhibir la formación y deposición de incrustaciones minerales en sistemas acuosos. Como monómero no iónico se mencionan alquilésteres y amidas de mono y diácidos olefínicamente insaturados.

El documento US 5 721 313 da a conocer emulsiones de polímero de agua-en-aceite, comprendiendo el polímero carboxilatos etilénicamente insaturados, monómeros no iónicos etilénicamente insaturados y monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos sulfonato o sulfoalquilo. Los monómeros no iónicos olefínicamente insaturados comprenden amidas y alquilésteres acrílicos así como monómero hidrófilo tal como acetato de vinilo y vinilpirrolidona.

Las últimas tendencias han sido reducir o eliminar el uso de fosfatos inorgánicos debido a problemas de contaminación medioambiental. A este respecto, se ha empleado una variedad de métodos distintos de ablandamiento del agua, de los cuales, uno de los más económicos es la adición de sales de carbonato de metales alcalinos. Sin embargo, estas sales son eficaces eliminando iones de dureza por medio de precipitación, dejando de ese modo niveles inaceptables de residuos en los artículos lavados. Por consiguiente, existe una necesidad de polímeros que muestren tanto una inhibición de umbral superior (es decir, que mantengan los iones de dureza en disolución más allá de su concentración de precipitación normal) como una modificación de los cristales (lo que puede evitar los niveles inaceptables de residuos que se adhieren sobre los artículos lavados).

Los polímeros han encontrado una amplia utilidad en aplicaciones de lavado de vajilla a máquina realizando muchas de las mismas funciones que en formulaciones para el lavado de material textil. Sin embargo, estos polímeros pueden requerirse para realizar diferentes funciones debido a las diferencias entre las formulaciones para el lavado de vajilla y para material textil, limpiándose los sustratos y las propias máquinas. Se añaden polímeros con el fin de dispersar la materia particulada y evitar que suciedades que se han eliminado del artículo se aglomeren o vuelvan a adherirse a la superficie del artículo limpiado, así como minimizar la formación de película y la formación de puntos en el sustrato. Las formulaciones para el lavado de vajilla a máquina difieren de las para el lavado de la ropa doméstico en un sentido, porque la mayoría de los lavavajillas requieren temperaturas de lavado más altas. Las máquinas lavavajillas utilizan normalmente elementos de calentamiento interno para aumentar la temperatura del agua hasta la temperatura óptima de funcionamiento. En estas condiciones el elemento de calentamiento puede formar depósitos superficiales que reducen significativamente su eficacia. Por tanto, con frecuencia se añaden polímeros que pueden eliminar estos depósitos a las formulaciones para lavavajillas a máquina. Estos polímeros deben ser hidrolíticamente estables a temperaturas de lavado más altas, así como en las condiciones de pH que se encuentran en estos sistemas.

Sumario de la invención

Se reconoce generalmente que se requiere un alto grado de sulfonación, es decir, superior al 4,0% en moles, para la inhibición de incrustaciones de fosfato de calcio. Sin embargo, según la presente invención muy bajas cantidades de sulfonato proporcionan un rendimiento más que aceptable. Como consecuencia, las composiciones de polímero de la presente invención tienen el beneficio añadido de ser menos caras que sus homólogos de alto contenido en sulfonato. Hasta el momento se han usado en otra aplicación copolímeros que tienen también un grado muy bajo de sulfonación: por ejemplo, el documento WO 96/20962 da a conocer copolímeros que comprenden del 1 al 20 por ciento en peso de ácido vinilsulfónico, además de monómeros hidrófobos tales como amidas y ésteres de ácido (met)acrílico y monómeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados. Estos polímeros se aplicaron en el tratamiento de cuero, en particular en el curtido de cuero. También, el documento DE 1 469 837 da a conocer un copolímero de éster t-butílico de ácido acrílico y ácido acrílico, que comprende también sólo aproximadamente el 1 por ciento en peso de ácido vinilsulfónico. Este copolímero se aplicó para la estabilización de dispersiones acuosas a temperaturas de congelación. Los polímeros de la presente invención son útiles en composiciones para el tratamiento de agua, composiciones relacionadas con el campo del petróleo tales como composiciones de cemento, formulaciones de limpieza y otras composiciones acuosas de tratamiento.

Algunas de estas composiciones acuosas de tratamiento funcionan en condiciones de pH alto. Es importante que los polímeros en esas composiciones resistan estas condiciones de pH alto. Los polímeros hidrolíticamente estables según la presente invención tienen grupos no iónicos tales como estireno y α -metilestireno que son resistentes a estas condiciones.

Por consiguiente, en un aspecto la presente invención se refiere a un polímero para su uso en composiciones acuosas de tratamiento. El polímero tiene al menos una funcionalidad ácido carboxílico, al menos una funcionalidad no iónica y al menos una funcionalidad sulfonato, en el que la al menos una funcionalidad no iónica contiene un resto aromático. La funcionalidad sulfonato puede constituir hasta el 50% en moles del polímero. Sin embargo, las consideraciones acerca del coste pueden limitar esta cantidad.

En un aspecto, este resto aromático es estireno.

ES 2 330 011 T3

En un aspecto, la funcionalidad carboxílica está presente en una cantidad del 45% en moles al 98% en moles. En otro aspecto, la funcionalidad carboxílica está presente en una cantidad del 70% en moles al 90% en moles.

En un aspecto, la funcionalidad no iónica está presente en una cantidad del 0% en moles al 50% en moles. En otro aspecto, la funcionalidad no iónica está presente en una cantidad del 5% en moles al 30% en moles. En otro aspecto, la funcionalidad sulfonato está presente en una cantidad inferior al 2% en moles.

Cuando está presente en una composición acuosa de tratamiento, el polímero está presente en una cantidad del 0,001% al 25% en peso de la composición acuosa de tratamiento. En otro aspecto, el polímero está presente en una cantidad del 0,5% al 5% en peso de la composición.

En una realización, la funcionalidad carboxílica se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico y combinaciones de los mismos. En una realización, la funcionalidad no iónica se selecciona del grupo que consiste en estireno, α -metilestireno y combinaciones de los mismos. En otra realización, la funcionalidad sulfonato se selecciona del grupo que consiste en (met)alilsulfonato de sodio, vinilsulfonato, fenil (met)alil etersulfonato de sodio, ácido 2-acrilamido-metilpropanosulfónico y combinaciones de los mismos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un polímero útil en la inhibición de incrustaciones y como dispersante y que tiene al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero carboxílico que tiene la fórmula general (I)



en la que R^1 a R^4 son independientemente hidrógeno, metilo, grupo ácido carboxílico o CH_2COOH y en la que los grupos ácido carboxílico pueden neutralizarse.

El polímero de inhibición de incrustaciones incluye además al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II)



en la que X es un grupo aromático siendo R^5 hidrógeno o metilo.

El polímero de inhibición de incrustaciones incluye además al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero de sulfonato que tiene la fórmula general



en la que R^7 es un grupo que comprende al menos un enlace sp^2 , A es O, N, P, S o una unión amido o éster, B es un grupo aromático mono o policíclico o un grupo alifático, cada t es independientemente 0 ó 1, y C^+ es un catión.

Descripción detallada de la invención

Los polímeros de bajo contenido en sulfonato de la presente invención proporcionan una inhibición de incrustaciones y un control de la deposición excelentes en una amplia variedad de condiciones. Por ejemplo, se ha encontrado que los polímeros de la invención son excelentes para inhibir la deposición y la formación de incrustaciones de fosfato de calcio. Adicionalmente, los polímeros pueden inhibir la deposición de sílice, aniones silicato y aniones oxalato.

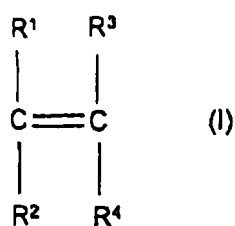
En el tratamiento de agua de refrigeración, fosfonatos y homopolímeros de bajo peso molecular son los principales inhibidores umbral de carbonato de calcio. La composición y el peso molecular de los polímeros de la invención son tal que los polímeros de la invención funcionan como dispersante y modificador de cristales, contribuyendo de ese modo a la inhibición de la formación y deposición del carbonato de calcio.

Los polímeros de bajo contenido en sulfonato son sumamente eficaces para dispersar cieno, barro y otros contaminantes, incluyendo productos de corrosión y residuos microbianos. Los polímeros también son eficaces para dispersar materia particulada tal como pigmentos, arcillas, sales, menas metálicas y óxidos metálicos. Los ejemplos específicos incluyen, sin limitación, óxido de hierro, caolín, arcilla, dióxido de titanio, carbonato de calcio y óxido de aluminio.

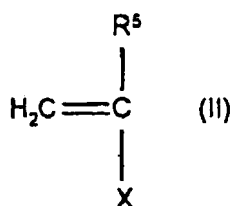
En algunas composiciones acuosas de tratamiento, se encuentran condiciones de pH alto. Los polímeros que contienen grupos éster tienden a hidrolizarse en estas condiciones. Sin embargo, los polímeros hidrolíticamente estables de esta invención pueden resistir estas condiciones de pH alto. Por tanto, los polímeros son estables a pH 9 y superior, que pueden encontrarse en algunas aplicaciones de detergente y tratamiento de agua. Además, el rendimiento de estos polímeros no decae ni se deteriora con el tiempo en comparación con otras composiciones comercialmente disponibles.

Tal como se usa en el presente documento, los polímeros de la invención útiles en composiciones acuosas de tratamiento pueden prepararse con polimerización por radicales libres a partir de la reacción de al menos un monómero carboxílico, al menos un monómero no iónico y al menos un monómero de sulfonato, con la condición de que la al menos una funcionalidad no iónica contenga un resto aromático. En otra realización, el grupo sulfonato está presente en el polímero en una cantidad inferior al 2% en moles.

En cuanto al polímero de la presente invención que es útil en la inhibición de incrustaciones y como dispersante, tal como se indicó anteriormente, tal polímero tiene al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero carboxílico que tiene la fórmula general (I)



en la que R^1 a R^4 son independientemente hidrógeno, metilo, grupo ácido carboxílico o CH_2COOH y en la que los grupos carboxílico pueden neutralizarse; al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero no iónico que tiene la fórmula general (II)



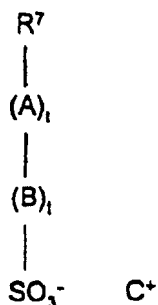
ES 2 330 011 T3

en la que X es un grupo aromático (siendo R⁵ hidrógeno o metilo y al menos una unidad estructural derivada de al menos un monómero de sulfonato que tiene la fórmula general

5

10

15



20

25

en la que R⁷ es un grupo que comprende al menos un enlace SP², A es O, N, P, S o una unión amido o éster, B es un grupo aromático mono o policíclico o un grupo alifático, cada t es independientemente 0 ó 1, y C⁺ es un catión. En un aspecto, R⁷ es un alqueno C₂ a C₆. En otro aspecto, R⁷ es etano, buteno o propeno. En otro aspecto, la funcionalidad sulfonato está presente en una cantidad inferior al 2% en moles. En otro aspecto, la funcionalidad sulfonato está presente en una cantidad de hasta el 50% en moles cuando la funcionalidad no iónica es aromática.

30

En un aspecto, el monómero carboxílico está presente en una cantidad del 45% en moles al 98% en moles. En otro aspecto, el monómero carboxílico está presente en una cantidad del 70% en moles al 90% en moles.

En un aspecto, la funcionalidad no iónica está presente en una cantidad del 0% en moles al 50% en moles. En otro aspecto, la funcionalidad no iónica está presente en una cantidad del 5% en moles al 30% en moles.

35

En un aspecto, el monómero carboxílico incluye ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico y combinaciones de los mismos. En otro aspecto, el monómero no iónico incluye estireno, α-metilestireno y combinaciones de los mismos. En un aspecto, el monómero de sulfonato incluye (met)alilsulfonato de sodio, vinilsulfonato, fenil(met)alil etersulfonato de sodio, ácido 2-acrilamido-metilpropanosulfónico y combinaciones de los mismos.

40

Los polímeros de la presente invención pueden prepararse mediante cualquier número de medios convencionales bien conocidos por los expertos en la técnica. Éstos incluyen, por ejemplo, técnicas tales como polimerización en masa, en emulsión, en suspensión, por precipitación o en disolución.

45

En una realización, los polímeros se preparan en un medio acuoso en presencia de un catalizador que puede liberar radicales libres en las condiciones de reacción empleadas. Los catalizadores adecuados incluyen peróxidos tales como peróxido de benzoílo, compuestos azo tales como azobisisobutironitrilo, y sales de perácido (por ejemplo, persulfato de sodio o de potasio). También pueden usarse sistemas redox que emplean, por ejemplo, hidroperóxido de t-butilo. El peso molecular de los polímeros puede controlarse mediante diversos compuestos usados en la técnica incluyendo, por ejemplo, agentes de transferencia de cadena tales como mercaptano, sales férricas y cúpricas, bisulfitos y alcoholes inferiores tales como isopropanol. La arquitectura de los polímeros puede variar también, por ejemplo, pueden ser polímeros de bloque, polímeros en estrella, polímeros al azar, etc.

55

Los polímeros pueden añadirse puros a los sistemas acuosos, o pueden formularse en diversas composiciones para el tratamiento de agua y luego añadirse a los sistemas acuosos. En ciertos sistemas acuosos en los que se tratan continuamente grandes volúmenes de agua para mantener bajos niveles de materia depositada, los polímeros pueden usarse a niveles de tan solo 0,5 mg/l. El límite superior de la cantidad de polímero usado depende del sistema acuoso particular tratado. Por ejemplo, cuando se usa para dispersar materia particulada, el polímero puede usarse a niveles que oscilan desde 0,5 hasta 2.000 mg/l. Cuando se usa para inhibir la formación o deposición de incrustaciones minerales, el polímero puede usarse a niveles que oscilan desde 0,5 hasta 100 mg/l, en otra realización desde 3 hasta 20 mg/l y en otra realización desde 5 hasta 10 mg/l.

60

Una vez preparados, los polímeros solubles en agua pueden incorporarse en una composición para el tratamiento de agua que incluye el polímero soluble en agua y otros productos químicos para el tratamiento de agua. Estos otros productos químicos pueden incluir, por ejemplo, inhibidores de la corrosión tales como ortofosfatos, compuestos de zinc y toliltriazol. Tal como se indicó anteriormente, la cantidad de polímero de la invención utilizado en las composiciones para el tratamiento de agua varía basándose en el nivel de tratamiento deseado para el sistema acuoso particular tratado. Las composiciones para el tratamiento de agua contienen generalmente desde el 10 hasta el 25 por ciento en peso del polímero soluble en agua.

65

ES 2 330 011 T3

Los polímeros de esta invención pueden usarse también en una amplia variedad de formulaciones de limpieza. Por ejemplo, estas formulaciones pueden estar en forma de un polvo, líquido o dosis unitarias tales como pastillas o cápsulas. Además, estas formulaciones pueden usarse para limpiar una variedad de sustratos tales como ropa, vajilla, superficies del cuarto de baño y de la cocina. Las formulaciones pueden usarse también para limpiar superficies en aplicaciones de limpieza industrial e institucional.

En aplicaciones de detergente para la limpieza de material textil, se cree que los polímeros mejoran la detergencia como coadyuvante, inhiben la redeposición de suciedad y la deposición de sales de dureza del agua, y funcionan como dispersante. Los polímeros pueden usarse como una sustancia auxiliar de procesamiento durante las operaciones de mezclado, secado y aglomeración, proporcionando de ese modo una distribución uniforme de los componentes de la composición de detergente, una densidad y un tamaño de partícula deseados, así como otros atributos deseados durante la fabricación y el almacenamiento de detergentes, especialmente detergentes en polvo. En composiciones de detergente líquidas, los polímeros pueden funcionar como hidrotropo. En las aguas de lavado, los polímeros pueden actuar como dispersante, coadyuvante y agente antirredeposición.

Ejemplos de formulaciones de detergente que pueden mejorarse mediante la adición del polímero de esta invención se dan a conocer en las patentes estadounidenses números 4.663.071, 4.906.397, 5.149.455, 5.160.657, 5.164.108, 5.061.396 y 5.087.682.

Las composiciones acuosas que pueden mejorarse mediante la adición de los presentes polímeros de la invención incluyen composiciones de detergente que tienen del 0 al 80% en peso de ceniza de sosa, del 5 al 24% en peso de tensioactivo, y de 0,5 al 25% en peso de polímero. Alternativamente, en una composición de detergente que tiene del 0 al 80% en peso de ceniza de sosa, del 5 al 24% en peso de tensioactivo, y del 0,5 al 25% en peso de adyuvante de zeolita, hasta el 100% del adyuvante de zeolita puede sustituirse por una cantidad equivalente de los polímeros de la invención basándose en la base en peso seco de la composición de detergente.

En una realización, el polímero se incorpora en una formulación de detergente para el lavado de ropa doméstico en polvo que incluye del 10 al 25% en peso de tensioactivo(s), del 2 al 63% en peso de adyuvante(s), y del 12 al 88% en peso de componentes opcionales tales como tampones, enzimas, suavizantes, agentes antiestáticos, blanqueadores, abrillantadores ópticos, perfumes y cargas. El polímero es útil también en detergentes en polvo concentrados que tienen al menos el 20% en peso de tensioactivo.

En otra realización, el polímero se incorpora en una formulación de detergente para el lavado de ropa doméstico líquido que tiene del 5 al 50% en peso de tensioactivo(s), del 2 al 55% en peso de adyuvante(s), y del 15 al 95% en peso de componentes opcionales tales como tampones, enzimas, suavizantes, agentes antiestáticos, agentes fluorescentes, perfumes, agua y cargas. También se incluye en el presente documento cualquier formulación de detergente comercial o experimental que emplea un coadyuvante de fosfato o adyuvante o coadyuvante sustituto del fosfato o cualquier que funciona para secuestrar cationes calcio, magnesio, bario y otros cationes polivalentes presentes en el agua dura. También son útiles formulaciones que emplean mezclas de adyuvantes, incluyendo mezclas que contienen fosfato. El polímero puede usarse como coadyuvante, adyuvante, agente antirredeposición, agente antiincrustación y como sustancia auxiliar de procesamiento en estos detergentes.

Los componentes opcionales en las formulaciones de detergente incluyen, pero no se limitan a, intercambiadores iónicos, álcalis, materiales anticorrosión, materiales antirredeposición, abrillantadores ópticos, fragancias, colorantes, cargas, agentes quelantes, enzimas, abrillantadores y blanqueadores de material textil, agentes de control de la formación de espuma, disolventes, hidrotropos, agentes blanqueantes, precursores del blanqueo, agentes de tamponamiento, agentes de eliminación de la suciedad, agentes de liberación de la suciedad, agente de suavizado de material textil y opacificante. Estos componentes opcionales pueden comprender hasta el 90% en peso de la formulación de detergente.

Los polímeros de esta invención pueden incorporarse en formulaciones para la limpieza de superficies duras, lavavajillas automático y lavavajillas a mano. Los polímeros pueden incorporarse también en formulaciones para la ayuda del aclarado usadas en formulaciones para lavavajillas automático. Las formulaciones para lavavajillas automático pueden contener adyuvantes tales como fosfatos y carbonatos, blanqueadores y activadores del blanqueo, y silicatos. Estas formulaciones pueden incluir también enzimas, tampones, perfumes, agentes antiespumantes, sustancias auxiliares de procesamiento, etc.

Las formulaciones para la limpieza de superficies duras pueden contener otros vehículos y componentes adicionales. Los ejemplos de componentes adicionales incluyen, sin limitación, tampones, adyuvantes, quelantes, sales de carga, dispersantes, reforzadores enzimáticos, perfumes, espesantes, arcillas, disolventes, tensioactivos y mezclas de los mismos.

Un experto en la técnica reconocerá que la cantidad de polímero(s) requerida depende de la formulación de limpieza y del beneficio que proporciona(n) a la formulación. En un aspecto, los niveles de uso pueden ser del 0,01% en peso al 10% en peso de la formulación de limpieza. En otra realización, los niveles de uso pueden ser del 0,1% en peso al 2% en peso de la formulación de limpieza.

ES 2 330 011 T3

Los siguientes ejemplos pretenden mostrar a modo de ejemplo la presente invención pero no pretenden limitar el alcance de la invención de ningún modo. La amplitud y el alcance de la invención han de limitarse exclusivamente por las reivindicaciones adjuntas al presente documento.

5 Ejemplo 1

Polímero de ácido acrílico ("AA"), estireno, metilsulfonato de sodio ("SMS") y fenilmetalil etersulfonato de sodio ("SPME") en la razón en moles 89:10:0,57:0,43

10 Se añadió una carga inicial de 150 g de agua desionizada, 120 g de alcohol isopropílico, 3,2 gramos de SMS y 4,0 gramos de SPME a un reactor de vidrio de 1 litro equipado con una tapa y que tenía orificios de entrada para un agitador, condensador enfriado con agua y para la adición de disoluciones de iniciador y monómero. Se calentó a reflujo el contenido del reactor (aproximadamente a 85°C). A reflujo, se añadieron simultáneamente adiciones
15 continuas de 226 g de ácido acrílico y 36,1 g de estireno al reactor con agitación a lo largo de un periodo de 3 horas. Durante el mismo periodo de tiempo y durante 30 minutos adicionales, se añadió también una disolución de iniciador de 13,3 gramos de persulfato de sodio disueltos en 80 gramos de agua.

20 Al final de la adición de iniciador, se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50% (251 g) junto con 100 gramos de agua. Se separó el codisolvente de alcohol (aproximadamente 200 gramos) de la disolución de polímero mediante destilación azeotrópica.

25 Ejemplos 2-10

Estabilidad del polímero frente a la hidrólisis en sistemas acuosos de pH alto

Usando el procedimiento del ejemplo 1, se sintetizaron los siguientes polímeros.

30
35
TABLA 1
Polímeros sintetizados

Ejemplo	% en moles de ácido acrílico	% en moles de estireno	% en moles de SMS	% en moles de SPME
2	80,7	18	1,3	0
3	81,2	18	0	0,82
4	89	10	0,57	0,45
5	94	5	0,57	0,45
6	82,59	16	1,41	0
7	82,88	16	0,62	0,5
8	83,11	16	0	0,89
9	80,88	18	0,62	0,5
10	78	20	1	1

ES 2 330 011 T3

Ejemplos 11-24

Usando el procedimiento del ejemplo 1, se sintetizaron los siguientes polímeros.

TABLA 2

Polímeros sintetizados

Ejemplo	% en moles de AA	% en moles de MMA	% en moles de SMS	% en moles de SPME	% en moles de estireno	% en moles de ácido metacrílico (MAA)
11 (*)	68	30	1	1	0	0
12 (*)	73	25	1	1	0	0
13 (*)	78	20	1	1	0	0
14 (*)	83	15	1	1	0	0
15 (*)	88	10	1	1	0	0
16 (*)	93	5	1	1	0	0
17 (*)	85	13	1	1	0	0
18	68	0	1	1	30	0
19	85	0	1	1	13	0
20 (*)	68	13	1	1	0	17
21 (*)	78	20	1	1	0	0
22 (*)	88	10	1	1	0	0
23 (*)	93	5	1	1	0	0
24 (*) (En comparación con alto contenido en sulfonato)	81	13	4	4	0	0
* formulaciones no según la invención						

Ejemplo 25

Polímero de ácido acrílico ("AA"), estireno y metalilsulfonato de sodio ("SMS") en la razón en moles 80:10:10

Se añadió una carga inicial de 150 g de agua desionizada, 120 g de alcohol isopropílico y 55,0 gramos de SMS a un reactor de vidrio de 1 litro equipado con una tapa y que tenía orificios de entrada para un agitador, condensador enfriado con agua y para la adición de disoluciones de iniciador y monómero. Se calentó a reflujo el contenido del

ES 2 330 011 T3

reactor (aproximadamente a 85°C). A reflujo, se añadieron simultáneamente adiciones continuas de 226 g de ácido acrílico y 34,8 g de estireno al reactor con agitación a lo largo de un periodo de 3 horas. Durante el mismo periodo de tiempo y durante 30 minutos adicionales, se añadió también una disolución de iniciador de 13,3 gramos de persulfato de sodio disueltos en 80 gramos de agua.

Al final de la adición de iniciador, se añadió una disolución acuosa de hidróxido de sodio al 50% (251 g) junto con 100 gramos de agua. Se separó el codisolvente de alcohol (aproximadamente 200 gramos) de la disolución de polímero mediante destilación azeotrópica.

Ejemplo 26

Estabilidad de los polímeros en sistemas de pH alto

Se añadieron combinando los polímeros de los ejemplos 1, 2 y 3 (dosificación del 1%) a disoluciones de NaOCl al 2%, con el pH de las disoluciones ajustado a 12,5 con NaOH. Entonces se almacenaron muestras de las disoluciones a 50°C y a temperatura ambiente. Se añadieron combinando también los polímeros al detergente lavavajillas líquido Cascade al 1%. Se almacenaron estas muestras a temperatura ambiente y a 32°C (90°F). Se evaluó a lo largo del tiempo la concentración de NaOCl de todas las muestras.

TABLA 3
Efecto sobre el blanqueador

Disoluciones de blanqueador al 2%						
Muestra a 50°C	Inicial		Semana 1		Semana 2	
	% de NaOCl	PH	% de NaOCl	pH	% de NaOCl	PH
Control	1,99	12,48	1,94	12,49	1,81	12,65
Ejemplo 1	1,98	12,54	1,87	12,54	1,72	12,58
Ejemplo 2	2,00	12,57	1,85	12,48	1,70	12,53
Ejemplo 3	1,97	12,5	1,84	12,48	1,68	12,55
Ejemplo 24 (*)	1,97	12,5	0,8	12,48	0,2	12,55
Muestra a TA	Inicial		Semana 1		Semana 2	
	% de NaOCl	PH	% de NaOCl	pH	% de NaOCl	PH
Control	1,99	12,48	1,99	12,48	1,97	12,50
Ejemplo 1	1,98	12,54	1,98	12,47	1,90	12,57
Ejemplo 2	2,00	12,57	2,00	12,44	1,94	12,62
Ejemplo 3	1,97	12,5	1,97	12,51	1,90	12,65
Ejemplo 24 (*)	1,98	12,5	1,2	12,5	0,9	12,6
(*) formulaciones no según la invención						

ES 2 330 011 T3

Los datos indican que el nivel de blanqueo se mantiene en presencia de los polímeros de esta invención. Sin embargo, el polímero que tiene un alto nivel de sulfonato (ejemplo 24) reduce el blanqueo en gran medida. Esto se debe parcialmente al alto nivel de sulfonato de ese polímero. Además, el resto MMA de este polímero no es hidrolíticamente estable al alto pH requerido para estabilizar el blanqueador hipoclorito, mientras que el estireno en los ejemplos 1, 2 y 3 sí lo es.

Ejemplo 27

10 *Modelado molecular de polímeros hidrolíticamente estables y medición de la energía de interacción con una superficie de CaCO₃*

Se utilizó el siguiente método de simulación para determinar la energía de interacción entre los polímeros y una superficie de carbonato de calcio.

- 15 • Generar modelos de cada segmento de polímero.
- Generar modelos de la superficie catiónica de la película inorgánica.
- 20 • Generar varios cientos de configuraciones de pares eligiendo valores al azar para las seis variables espaciales que describen las orientaciones relativas de los dos objetos.
- Optimizar las coordenadas atómicas del modelo minimizando la energía potencial molecular del sistema. Las coordenadas de la película inorgánica se fijan en sus posiciones de cristal ideal.
- 25 • Calcular la energía de interacción neta restando la energía del sistema de par a la energía de una cadena de polímero aislada y lámina de película inorgánica.

Los datos generados mediante la simulación anterior se enumeran en la tabla 4 a continuación.

TABLA 4

Datos de simulación

Polímero	Composición	Energía de interacción del polímero con CaCO ₃ (calcita)	Energía de interacción del polímero con MgCO ₃ (Magnesita)
Ejemplo 24(*)	Polímero de alto contenido en sulfonato (ejemplo comparativo)	74,0	74,1
Ejemplo 11(*)	Polímero de bajo contenido en sulfonato	84,7	76,3
(*) formulaciones no según la invención			

65 Los datos indican que el polímero (en este caso, ejemplo 11) tiene una mayor atracción por la superficie de cristal de CaCO₃ que los polímeros de alto contenido en sulfonato usados tradicionalmente en el tratamiento de agua (en este caso, ejemplo 24). Esto implica que tales polímeros tienden a modificar la superficie de crecimiento de cristal CaCO₃

ES 2 330 011 T3

y MgCO_3 . Esta modificación de la superficie de cristal puede observarse con un microscopio. Por tanto, el movimiento de fluido elimina fácilmente depósitos de carbonato en los sistemas acuosos de tratamiento de la presente invención.

5 Ejemplo 28

Datos de inhibición de fosfato usando 20 ppm de ortofosfato y 150 ppm de polímero en el sistema acuoso de tratamiento

10 *Protocolo de pruebas de inhibición de fosfato*

Disolución "A"

15 Usando hidrogenofosfato de sodio y tetraborato de sodio decahidratado, se preparó la disolución A que contenía 20 mg/l de fosfato y 98 mg/l de borato a un pH de desde 8,0-9,5.

Disolución "B"

20 Usando cloruro de calcio dihidratado y sulfato de amonio ferroso, se preparó la disolución B que contenía 400 mg/l de calcio y 4 mg/l de hierro a un pH de desde 3,5-7,0.

25 *Preparación desincrustante*

Se determinó el contenido en sólidos o la actividad total para el/los desincrustante(s) que va(n) a evaluarse. Se determinó el peso de desincrustante necesario para proporcionar una disolución de sólidos/activa 1,000 g/l (1000 mg/l) usando la siguiente fórmula:

$$30 \quad (\% \text{ de sólidos o actividad})/100\% = \text{"X"}$$

en la que "X" = contenido en sólidos decimal o actividad decimal. $(1,000 \text{ g/l})/\text{"X"} = \text{g/l}$ de desincrustante requerido para proporcionar una disolución de desincrustante 1000 mg/l

35

Preparación de las muestras

40 Se dispensaron cincuenta (50) ml de disolución "B" en un matraz Erlenmeyer de 125 ml usando un dispensador de líquidos Brinkman. Usando una pipeta graduada, se añadió la cantidad correcta de disolución de polímero antisellante para dar el nivel de tratamiento deseado (es decir, 1 ml de disolución desincrustante 1000 mg/l = 10 mg/l en las muestras). Se dispensaron cincuenta (50) ml de disolución "A" en el matraz Erlenmeyer de 125 ml usando un dispensador de líquidos Brinkman. Usando un dispensador de líquidos Brinkman, se prepararon al menos tres blancos (muestras que no contenían ningún tratamiento desincrustante) dispensando 50 ml de disolución "B" y 50 ml de disolución "A" en un matraz Erlenmeyer de 125 ml. Se taparon los matraces y se colocaron en un baño de agua ajustado a $70^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ durante de 16 a 24 horas.

45

Evaluación de las muestras

50 Se retiraron todos los matraces del baño de agua y se dejaron enfriar hasta que estén fríos al tacto. Se ensambló un aparato de vacío usando un matraz Erlenmeyer de brazo lateral de 250 ml, una bomba de vacío, una trampa de humedad y un soporte de filtro Gelman. Se filtraron las muestras usando papel de filtro de 0,2 micras. Se transfirió el filtrado desde el matraz Erlenmeyer de brazo lateral de 250 ml hasta una cubeta de muestras de 100 ml sin utilizar. Se evaluaron las muestras para determinar la inhibición de fosfato usando un espectrofotómetro DR/3000 de HACH, siguiendo el procedimiento expuesto en el manual del operario.

55

Cálculo del porcentaje de inhibición para todas las muestras

60

Se determina el porcentaje de inhibición para cada nivel de tratamiento usando el siguiente cálculo

$$\% \text{ de inhibición de fosfato} = (S/T) * 100$$

65

en la que S = mg/l de fosfato para la muestra y T = mg/l de fosfato total añadido.

ES 2 330 011 T3

TABLA 5

Efecto sobre la inhibición de fosfato

5

10

15

20

25

Polímero	Composición	% de inhibición de fosfato
Control (sin sulfonato)	Homopolímero de ácido acrílico	16,3
Ejemplo 24 (*)	Polímero de alto contenido en sulfonato (ejemplo comparativo)	33,2
Ejemplo 1 (*)	Polímero de bajo contenido en sulfonato según la presente invención	34,0
(*) formulaciones no según la invención		

30

35

Antes de la presente invención se creía que se requería un alto grado de sulfonación con el fin de obtener la inhibición de incrustaciones de fosfato de Ca. Sin embargo, los datos anteriores indican que muy bajas cantidades de sulfonato dan beneficios de rendimiento más que aceptables. Estas composiciones tienen el beneficio añadido de ser menos caras que sus homólogos de alto contenido en sulfonato.

Ejemplos de formulación

40 Ejemplo 29

Formulación para el cuidado personal - Pantalla solar impermeable al agua ()*

45

50

55

60

65

Componentes	% en peso
Glicerina	5,0
Polímero del ejemplo 15	2,0
Estearato de PEG 100	5,0
Estearato de isoestearilo	4,0
Metoxicinamato de octilo	7,5
Butil-metoxidibenzoilmetano	1,5
Hexil-meticona	5,0
Agua DI	70,0
(*) formulaciones no según la invención	

ES 2 330 011 T3

Ejemplo 30

Aplicación textil

- 5 Se impregnó material textil de algodón con el polímero del ejemplo 7 durante el proceso de acabado textil. El peso del polímero añadido al material textil fue del 1,0% en peso basándose en el peso del material textil. Entonces se hizo pasar el material textil tratado y acabado por 25 ciclos de una lavadora común. El material textil tratado mostraba menos pérdida de colorante y desgaste por el uso en comparación con el material textil no tratado.

10 Ejemplo 31

15 Formulaciones para la limpieza de superficies duras típicas (*)

Limpiador ácido

20	Componente	% en peso
	Ácido cítrico (disolución al 50%)	12,0
	Alcohol lineal C12-15 etoxilado con 3 moles de OE	5,0
25	Ácido alquilbencenosulfónico	3,0
	Polímero del ejemplo 12	1,0
	Agua	79,0
30	(*) formulaciones no según la invención	

35 Limpiador alcalino (*)

40	Componente	% en peso
	Agua	89,0
	Tripolifosfato de sodio	2,0
	Silicato de sodio	1,9
45	NaOH (al 50%)	0,1
	Monometil éter de dipropilenglicol	5,0
	Octil-polietoxietanol, 12-13 moles de OE	1,0
50	Polímero del ejemplo 13	1,0

55 Ejemplo 32

Formulación para el lavado de vajilla automático (*)

60	Componentes	% en peso
	Tripolifosfato de sodio	25,0
	Carbonato de sodio	25,0
65	Alcohol lineal C12-15 etoxilado con 7 moles de OE	3,0

ES 2 330 011 T3

Polímero del ejemplo 11	4,0
Sulfato de sodio	43,0

(*) formulaciones no según la invención

Ejemplo 33

Formulación auxiliar de aclarado para el lavado de coches

Componentes	% en peso
Agua	80
Butildiglicol	10
Polímero del ejemplo 6	10

Ejemplo 34-37

Composiciones para el tratamiento de agua

Una vez preparados, los polímeros solubles en agua se incorporan preferiblemente a una composición para el tratamiento de agua que comprende el polímero soluble en agua y otros productos químicos para el tratamiento de agua. Tales otros productos químicos incluyen inhibidores de la corrosión tales como ortofosfatos, compuestos de zinc y toliltriazol. Tal como se indicó anteriormente, el nivel del polímero de la invención utilizado en las composiciones para el tratamiento de agua se determina mediante el nivel de tratamiento deseado para el sistema acuoso particular tratado. Las composiciones para el tratamiento de agua comprenden generalmente desde el 10 hasta el 25 por ciento en peso del polímero soluble en agua. Los expertos en la técnica conocen las composiciones para el tratamiento de agua convencionales y a continuación se exponen composiciones para el tratamiento de agua a modo de ejemplo. Estas composiciones que contienen el polímero de la presente invención tienen aplicación en, por ejemplo, el campo del petróleo.

Formulación 1	Formulación 2
11,3% de polímero 1 (activo al 40%)	11,3% de polímero 5 (activo al 40%)
47,7% de agua	59,6% de agua
4,2% de HEDP	4,2% de HEDP
10,3% de NaOH	18,4% de TKPP
24,5% de molibdato de sodio	7,2% de NaOH
2,0% de toliltriazol	2,0% de toliltriazol
pH 13,0	pH 12,64

ES 2 330 011 T3

	Formulación 3	Formulación 4
5	22,6% de polímero 10 (activo al 40%)	11,3% de polímero 1 (activo al 40%)
	51,1% de agua	59,0% de agua
10	8,3% de HEDP	4,2% de HEDP
	14,0% de NaOH	19,3% de NaOH
	4,0% de toliltriazol	2,0% de toliltriazol
15	pH 12,5	4,2% de ZnCl ₂ pH 13,2

Ejemplo 38

Composición de cemento

25 Se añadieron diversas cantidades del polímero producido tal como se describió en el ejemplo 1 anterior (una disolución acuosa al 9% en peso del polímero) para someter a prueba porciones de una suspensión de cemento de base. La composición de cemento de base incluía cemento hidráulico Lone Star clase H y agua en una cantidad del 38% en peso de cemento seco. La composición de base tenía una densidad de 16,4 libras por galón. Estas composiciones que contienen el polímero de la presente invención tienen aplicación en, por ejemplo, el campo del petróleo.

30 Un experto en la técnica reconocerá que los polímeros según la presente invención pueden optimizarse para una composición acuosa particular. Por ejemplo, esto puede conseguirse cambiando las razones en moles de monómero, ajustando el peso molecular del polímero, cambiando la arquitectura del polímero, etc. Como un ejemplo adicional, optimizando el peso molecular, los polímeros según la presente invención pueden usarse como inhibidores de carbonato de calcio. Finalmente, debe reconocerse que añadiendo bajos niveles de ácido sulfónico a antisellantes de carbonato de calcio, se mejora su capacidad para funcionar en sistemas de alto contenido en electrolitos y/o de pH alto.

40 Como ilustración de optimización de polímero, en composiciones acuosas que son de pH alto (por ejemplo, superior a aproximadamente 9), es importante la estabilidad hidrolítica del polímero. Los polímeros que contienen uniones éster o amida se hidrolizarán con el tiempo en estas composiciones acuosas de pH alto. Esto dará como resultado la degradación de la funcionalidad del polímero con el tiempo, dando como resultado una pérdida de rendimiento. Esta deficiencia puede vencerse usando un grupo no iónico que no contenga una unión amida o éster. Tal como se mostró a modo de ejemplo anteriormente, los polímeros de la presente invención vencen este problema, ya que son hidrolíticamente estables en condiciones de pH alto.

45 Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado en detalle, ha de entenderse que lo mismo es sólo a modo de ejemplo e ilustración, y no ha de considerarse como limitación. El espíritu y el alcance de la presente invención han de limitarse sólo por los términos de cualquier reivindicación presentada a continuación en el presente documento.

50

55

60

65

ES 2 330 011 T3

REIVINDICACIONES

1. Polímero para su uso en una composición acuosa de tratamiento, comprendiendo el polímero:

5 al menos una funcionalidad ácido carboxílico;

al menos una funcionalidad no iónica; y

10 al menos una funcionalidad sulfonato,

en el que la al menos una funcionalidad no iónica contiene un resto aromático.

2. Polímero según la reivindicación 1, en el que la al menos una funcionalidad sulfonato está presente en una cantidad de hasta el 50% en moles.

3. Polímero según la reivindicación 1, en el que el resto aromático es estireno.

4. Polímero según la reivindicación 1, en el que la al menos una funcionalidad no iónica está presente en una cantidad del 5% en moles al 30% en moles.

5. Polímero según la reivindicación 1, en el que la al menos una funcionalidad sulfonato está presente en una cantidad inferior al 2% en moles.

6. Polímero según la reivindicación 1, en el que la al menos una funcionalidad carboxílica se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido maleico, ácido itacónico y combinaciones de los mismos.

7. Polímero según la reivindicación 1, en el que la al menos una funcionalidad no iónica se selecciona del grupo que consiste en estireno, α -metilestireno y combinaciones de los mismos.

8. Polímero según la reivindicación 1, en el que la al menos una funcionalidad sulfonato se selecciona del grupo que consiste en (met)alilsulfonato de sodio, vinilsulfonato, fenil(met)alil etersulfonato de sodio, ácido 2-acrilamido-metilpropanosulfónico y combinaciones de los mismos.

9. Composición acuosa de tratamiento que comprende el polímero según la reivindicación 1.

10. Composición acuosa de tratamiento según la reivindicación 9, en la que el polímero está presente en la composición acuosa de tratamiento en una cantidad del 0,001 al 25% en peso de la composición acuosa de tratamiento.

11. Formulación de limpieza que comprende el polímero según la reivindicación 1.

12. Formulación para el cuidado personal que comprende el polímero según la reivindicación 1.

13. Composición para su uso en aplicaciones del campo del petróleo que comprende el polímero según la reivindicación 1.