



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 337 814**

51 Int. Cl.:
C08F 220/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06019028 .7**

96 Fecha de presentación : **12.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1767554**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2007**

54 Título: **Polímero anfolítico y su uso.**

30 Prioridad: **21.09.2005 US 719129 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.04.2010

73 Titular/es: **Cognis IP Management GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Mazuel, Florence;**
Albers, Thomas;
Denuell, Wolfgang;
Raths, Hans-Christian;
Mampe, Dirk;
Schunicht, Christoph y
Gross, Stephen F.

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Polímero anfolítico y su uso.

5 La presente invención se relaciona con nuevos polímeros, con un proceso para producirlos, y con el uso de los polímeros en agentes blanqueadores y de limpieza, preferiblemente en agentes limpiadores para superficies duras.

Numerosos agentes para limpieza de superficies duras hechas de vidrio, cerámica, porcelana, metal o plásticas, tales como aquellas que se encuentran en sectores residenciales y comerciales, están descritos en diferentes patentes. Aunque estas formulaciones son altamente efectivas con relación al desempeño en limpieza primaria, frecuentemente se presenta un problema y es que los resultados de la limpieza se ven reducidos por las gotas de agua que se secan y que contienen sales de Ca y Mg, especialmente cal; residuos de tensoactivo y de otros residuos, de tal manera que las superficies tratadas no parecen limpias a la vista o pueden tener un brillo reducido. Se sabe que se pueden añadir ciertos polímeros como aditivos para formulaciones de limpieza para reducir las desventajas descritas. Es común en el estado del arte que esto involucre polímeros que modifiquen la superficie tratada al menos temporalmente de tal manera que muestren mayor hidrofiliidad. De esta forma se logra que el ángulo de contacto entre la superficie tratada y una gota de agua asuma el valor más pequeño posible. En el caso extremo esto se logra de tal manera que las gotas de agua se expandan para formar una película homogénea delgada y de esta forma se evita que se sequen las gotas de agua aisladas. En WO 01/05921 A1, se divulgan copolímeros solubles o dispersables en agua para este propósito, que contienen al menos un cierto monómero catiónico que tiene nitrógeno y un monómero hidrofílico copolimerizado con él. El polímero torna hidrofílica la superficie. En WO 01/05922, se describen copolímeros solubles o dispersables en agua para el mismo propósito, que en la forma de unidades polimerizadas contienen al menos un cierto monómero catiónico que contiene nitrógeno, un monómero que contiene un grupo carboxilo o anhídrido, y opcionalmente un monómero hidrofílico neutro adicional. Nuevamente, el polímero sirve para volver hidrofílica la superficie. WO 99/05248 describe agentes para lavavajillas automáticas que contienen polímeros anfolíticos o catiónicos solubles o dispersables en agua, en donde los polímeros tienen propiedades catiónicas en el rango de pH de 6 a 11. EP 0 560 519 A1 describe terpolímeros anfolíticos solubles en agua con un peso molecular M_w de 750-30000 Da para uso como aditivos, preferiblemente en formulaciones limpiadoras para máquinas lavavajillas. Los monómeros hidrófobos tales como alquilacrilamidas o alquil(met)acrilatos están presentes en un máximo del 25%, si acaso. EP 0 522 756 B1 describe terpolímeros anfolíticos con propiedades de acondicionamiento mejoradas en composiciones de champú y agentes para el cuidado del cabello.

WO 94/26381 describe un copolímero derivado de una solución de monómero que contiene 440 mM de ácido acrílico, 240 mM de MAPTAC, 20 mM de M-isopropilacrilamida, 0,133 mg de una N,N-metilenbisacrilamida y 40 mg de cloruro de amonio en agua. Esos copolímeros son descritos como receptores artificiales, anticuerpos o enzimas.

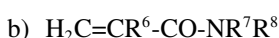
Sin embargo, existe una necesidad continuada de descubrir aditivos adicionales que tengan propiedades mejoradas comparadas con el estado del arte. Por ejemplo, por medio de la adición de los polímeros del estado del arte, el secado de las gotas aisladas de agua se ve obstaculizado por el hecho de que estos se esparcen en una película homogénea delgada de agua, reduciendo la formación de márgenes claramente visibles. Sin embargo, la película de agua permanece sobre la superficie, donde se seca como un todo. Esto conduce frecuentemente a una reducción del brillo por causa de rayas visibles, especialmente cuando la superficie no se enjuaga después de que se ha realizado la limpieza. La presente invención proporciona nuevos polímeros solubles en agua que eliminan los inconvenientes anteriormente mencionados y un proceso para su producción. Los polímeros de la invención proporcionan además propiedades mejoradas comparadas con el estado del arte para la limpieza de superficies duras.

Sorprendentemente, se ha encontrado que ciertos terpolímeros anfolíticos tienen las propiedades deseadas. Los terpolímeros son copolímeros producidos por polimerización de al menos tres polímeros diferentes.

50 El objetivo de la presente invención es, en una primera modalidad, el uso de polímeros solubles en agua a 20°C que en la forma de unidades polimerizadas contienen en cada caso al menos un monómero.



55 en donde R^1 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C, R^2 representa un radical alquilenol lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, R^3 , R^4 y R^5 , independientemente entre sí, cada uno representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo con 1 a 18 átomos de C o un radical fenilo, y X- representa un anión del grupo de halógenos, sulfatos o alquilsulfatos, hidróxido, fosfato, acetato, formato o amonio, y



en donde R^6 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C y R^7 y R^8 , independientemente entre sí, cada uno representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C o un radical cicloalquilo C3-C6, con la condición de que R^7 y R^8 no representen simultáneamente un átomo de hidrógeno, y

c) un ácido acrílico y/o metacrílico y/o

- d) monómeros adicionales del grupo de ácidos carboxílicos C3-C6 individualmente etilénicamente insaturados tales como ácido crotonico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, y semiésteres y sales de los mismos o $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CR}'\text{R}''\text{R}'''-\text{SO}_3\text{H}$ y sales del mismo, especialmente las sales de metal alcalino y de amonio, en donde R, R', R'' y R''' independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno o un radical alquil(eno) con 1 a 4 átomos de C,

con la condición de que en el polímero, el monómero c) esté contenido en cantidades de un máximo de 25% en peso con base en el polímero, en agentes de limpieza.

Se prefieren los polímeros de acuerdo con la descripción anterior en los cuales la fracción en peso de los monómeros c) equivale a menos del 15% en peso y especialmente igual o menor al 10% en peso. Un rango preferido de peso para el monómero c) es de 5 a 25, preferiblemente de 5 a 15 y especialmente de 5 a 10% en peso, en cada caso con base en el peso total del polímero.

Los polímeros de acuerdo con la invención contienen, como monómeros polimerizados, al menos tres monómeros a) hasta d) diferentes entre sí. Aquí, se incluyen todos los monómeros que contienen ya sea las unidades monoméricas a), b) y c) o a), b) y d) o a), b), c) y d) simultáneamente. También está dentro el alcance de la presente invención el uso de mezclas de los polímeros enlistados.

Componente a) del monómero

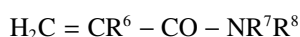
Los monómeros de este tipo siguen la fórmula general



en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C, R² representa un radical alquilenol lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, R³, R⁴ y R⁵, independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno, un radical alquilo con 1 a 18 átomos de C, o un radical fenilo, y X representa un anión del grupo de halógenos, sulfatos o alquilsulfatos, hidróxido, fosfato, acetato, formato o amonio. Particularmente preferidos son los monómeros del tipo a) en los cuales R¹ representa un radical metilo, R² representa un grupo $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, y los radicales R³, R⁴ y R⁵ cada uno representa un radical metilo. X representa un contraión adecuado tal como haluro, hidróxido, sulfato, sulfato ácido, fosfato, formato o acetato, preferiblemente cloruro. El monómero, cloruro de 3-trimetilamonio propilmetacrilamida (MAPTAC), es particularmente preferido.

Componente b) del monómero

El segundo bloque de construcción del monómero contenido en los polímeros de acuerdo con la invención es un compuesto etilénicamente insaturado que contiene nitrógeno de la siguiente fórmula general:



en donde R⁶ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C y R⁷ y R⁸, independientemente entre sí, cada uno representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C o un radical cicloalquilo C3-C6, con la condición de que R⁷ y R⁸ no representen simultáneamente hidrógeno. El monómero b) abarca las acrilamidas. Particularmente preferida es la N-isopropilacrilamida, también conocida bajo la abreviatura NIPAM.

Componente c) del monómero

Como el tercer componente c), son adecuados los ácidos etilénicamente insaturados y sus sales tales como el ácido acrílico o metacrílico. El ácido acrílico (AA) es el monómero particularmente preferido aquí. Las sales particularmente adecuadas son las sales de metal alcalino y de amonio.

Componente d) del monómero

Pueden estar presentes monómeros adicionales en los polímeros de acuerdo con la invención además o en vez del componente c). Ellos se seleccionan del grupo de los ácidos carboxílicos C3-C6 individualmente etilénicamente insaturados tales como ácido crotonico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, y sus semiésteres y sales o $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CR}'\text{R}''\text{R}'''-\text{SO}_3\text{H}$ y sales del mismo, especialmente las sales de metal alcalino y de amonio, en donde R, R', R'' y R''' independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno o un radical alquil(eno) con 1 a 4 átomos de C. Se prefiere particularmente aquí como el bloque monomérico de construcción de tipo d) a la molécula con la fórmula general o $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CR}'\text{R}''\text{R}'''-\text{SO}_3\text{H}$, en donde es especialmente adecuado un derivado, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS).

ES 2 337 814 T3

Pueden estar presentes bloques monoméricos adicionales de construcción en los polímeros de acuerdo con la invención además de los anteriormente mencionados a) hasta d), en donde aquí se prefieren especialmente los monómeros que contienen nitrógeno. Ejemplos son el cloruro de dimetildialilamonio (DADMAC), 2-dimetilaminoetil (met)acrilato (DMAE(M)A), 2-dietilaminoetil (met)acrilato, 3-dimetilaminopropil(met)acrilamida (DMAP(M)A), 3-dimetilamino-2,2-dimetilpropil acrilamida (DMADMPA), y los derivados de los mismos, que se pueden obtener por medio de protonación o tornándolos en cuaternarios, especialmente en cloruro de 2-trimetilamonio(met)acrilato y en cloruro de 3-dietilmetilamonio(met)acrilamida.

Los polímeros de acuerdo con la invención son solubles en agua, es decir, al menos 0,1 g del polímero es soluble en 100 ml de agua a 20°C. Los polímeros son anfólicos, es decir, los polímeros tienen tanto grupos hidrofílicos ácidos como básicos y muestran comportamiento ácido o básico dependiendo de las condiciones. Los polímeros de acuerdo con la invención tienen preferiblemente un peso molecular promedio (peso molecular promedio, M_w) medido por medio de cromatografía acuosa de permeación en gel (GPC) con detección por dispersión de luz (SEC-MALLS), en el rango de 10000 a 500000 Da. Preferiblemente, el peso molecular de los polímeros está entre 50000 y 350000 Da y especialmente entre 100000 y 250000 Da. Un rango particularmente preferido puede caer entre 110000 y 140000 Da.

Los diferentes bloques monoméricos de construcción a) hasta d) se presentan preferiblemente en ciertas proporciones cuantitativamente seleccionadas entre ellos. En cada caso se prefieren polímeros que contengan al componente (b) en exceso (tanto en base molar como en base al peso de los componentes) con relación a los componentes a) y c). Aquí se prefieren polímeros en los cuales la proporción molar entre los monómeros a), b) y c) está en el rango desde 1:10:1 hasta 5:10:5 y preferiblemente en el rango desde 4:10:1 hasta 4:10:3 y especialmente en el rango desde 3:8:2 hasta 3:8:1.

Se prefiere especialmente particularmente polímeros en los cuales la proporción molar entre los componentes a) y b) es de 1:10 hasta 1:1 y especialmente 1:5 hasta 1:1.

Con base en el % en moles de los monómeros respectivos, preferiblemente están presentes de 20 a 30% del monómero a), 50 a 70% del monómero b) y 10 a 20% del monómero c). Siempre y cuando esté presente el bloque monomérico de construcción de tipo d) en vez del componente c), e aplican análogamente las mismas relaciones. Particularmente preferidos, sin embargo, pueden ser los polímeros que contengan tanto monómeros de tipo c) como de tipo d) juntos. Preferiblemente, los bloques monoméricos de construcción c) y d) están presentes simultáneamente en una proporción molar de 2:1 hasta 1:2, pero particularmente preferiblemente en una proporción en una proporción de 1:1. Los polímeros particularmente preferidos con cuatro bloques monoméricos de construcción diferentes tienen proporciones molares de a):b):c):d) de 2:4:1:1 hasta 1:10:1:1. Una proporción particularmente preferida es 3:8:1:1.

Los polímeros preferidos en particular son aquellos en los cuales se selecciona al monómero a) entre compuestos de la fórmula general en la cual R^1 representa un grupo metilo, R^2 representa un radical alquileo con 3 átomos de C, R^3 , R^4 y R^5 representan respectivamente radicales metilo y X representa cloro, se selecciona al monómero b) entre compuestos de la fórmula general en la cual R^6 y R^7 representan átomos de hidrógeno y R^8 representa un radical isopropilo, y el monómero c) representa $H_2C=CR-CO-NH-CR'R''R'''-SO_3H$ y sus sales, especialmente las sales de metal alcalino y de amonio, en donde R , R' , R'' , y R''' independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno o un radical alquil(eno) con 1 a 4 átomos de C. Tales polímeros de acuerdo con la invención pueden ser producidos por medio de diferentes procesos de polimerización. Ellos pueden ser producidos, por ejemplo, por medio de polimerización en solución o polimerización en masa. Preferiblemente se producen por medio de polimerización en solución, de modo que la polimerización de monómeros se lleva a cabo en solventes y/o en agua, en los cuales tanto los monómeros como los polímeros resultantes de ellos son solubles. Además, se puede llevar a cabo la polimerización tomando la cantidad total de monómero inicialmente o por tandas, en forma continua o semicontinua. Preferiblemente, se lleva a cabo la polimerización en forma de una polimerización por lotes con o sin entrada de monómero.

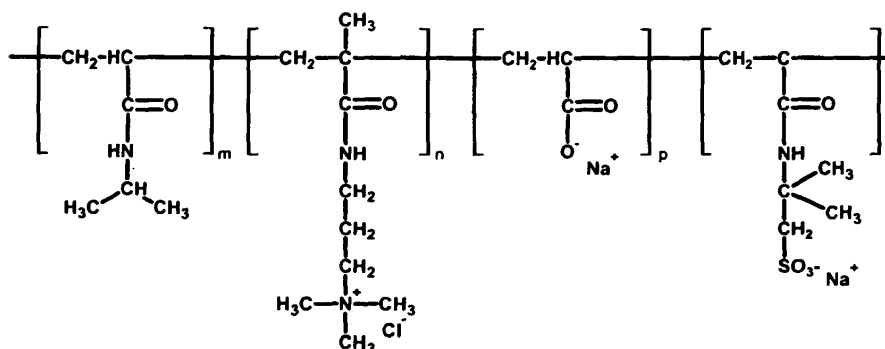
Un objetivo adicional de la presente invención se relaciona por lo tanto con un proceso para la producción de polímeros de acuerdo con la descripción anterior, en donde preferiblemente se produce primero una mezcla acuosa de los monómeros a) y c), ajustada hasta un pH en el rango de 5 a 11, luego se añaden el monómero b) y opcionalmente componentes monoméricos adicionales d), y luego seguido por la adición de un iniciador.

Los iniciadores adecuados son los iniciadores redox o de radicales libres conocidos en el arte. Estos incluyen, por ejemplo, compuestos orgánicos del tipo azo, por ejemplo, diclorhidrato de azobisamidinopropano, azobisisobutironitrilo, azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) y similares; orgánicos por ésteres, por ejemplo, tert-butilperoxipivalato, tert-amilperoxipivalato, tert-butilperoxi 2-etilhexanoato y similares; peróxidos orgánicos e inorgánicos tales como H_2O_2 , tert-butilhidroperóxido, peróxido de bencilo y similares; e iniciadores redox tales como agentes de oxidación, por ejemplo persulfatos de amonio o de metal alcalino, cromatos y bromatos y agentes reductores tales como sulfitos y bisulfitos, así como ácido ascórbico y ácido oxálico y mezclas de los mismos. Estos iniciadores se añaden en una cantidad que sea suficiente para iniciar la reacción de polimerización. Usualmente de 0,001 hasta un máximo de 1% en peso de un iniciador, con base en la suma de los monómeros utilizados, es suficiente para este propósito. Se prefieren cantidades < 0,5%, y cantidades entre 0,5% y 0,01% son cantidades particularmente preferidas. La cantidad, sin embargo, depende del tipo del iniciador utilizado. El iniciador puede ser añadido ya sea en una porción al comienzo de la reacción o en forma continua durante un período prolongado de tiempo.

Además del iniciador, se pueden utilizar igualmente uno o más promotores. Los promotores adecuados incluyen sales metálicas solubles en agua. Los iones metálicos adecuados son especialmente hierro, cobre, cobalto, manganeso, vanadio, y níquel. Se prefieren particularmente sales solubles en agua de hierro y cobre. Si se utilizan, su contenido está entre 1 y 100 ppm, preferiblemente de 3 a 25 ppm, con base en el total de los monómeros utilizados. La temperatura de la reacción de polimerización depende de la selección del iniciador y del solvente y del peso molecular deseado. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas elevadas, especialmente en el rango desde 30 hasta 100°C y particularmente preferiblemente en el rango de 40 a 90°C. En este proceso, preferiblemente se disuelven primero los componentes monoméricos a) y c) a temperatura ambiente (20°C) en un solvente adecuado, preferiblemente agua, y luego se establece un pH ácido débil. Luego se añaden preferiblemente el monómero b) y opcionalmente componentes monoméricos adicionales d). Preferiblemente, esta etapa es seguida luego por calentamiento y por la adición del iniciador.

Se prefiere particularmente, y por lo tanto otro aspecto de la presente invención es un polímero que sea soluble en agua a 20°C, que contenga al menos tres diferentes monómeros a), b), c) y/o d), en donde los monómeros a) y b) están presentes en una proporción molar de 1:1 hasta 1:10 y adicionalmente están presentes los monómeros c) y/o d), en donde se prefiere como monómero a) al cloruro de 3-trimetilamonio-propilmetacrilamida (MAPTAC), como el monómero b) N-isopropilacrilamida (NIPAM), como monómero c) ácido acrílico (AA) y/o ácido metacrílico (MA), y como monómero d) se prefiere al ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico (AMPS), con la condición de que el monómero c) esté presente en el polímero soluble en agua en cantidades de un máximo de 25% en peso con base el peso total del polímero soluble en agua. Se prefieren los polímeros de acuerdo con la descripción anterior en los cuales la fracción en peso del monómero c) asciende a menos de 15% en peso y especialmente igual a o menor a 10% en peso. Un rango preferido de peso para el monómero c) es 5 a 25, preferiblemente 5 a 15 y especialmente de 5 a 10% en peso, en cada caso con base en el peso total del polímero.

Estos polímeros se pueden describir también por medio de la siguiente fórmula esquemática:



Los subíndices m, n, p y q se refieren al número de bloques monoméricos de construcción NIPAM, MAPTAC, AA y AMPS en la molécula de polímero. Sin embargo, la secuencia de los bloques de construcción en los polímeros de acuerdo con la invención puede variar; y todas las secuencias de los bloques individuales de construcción, ya sean bloques de los monómeros individuales o sus secuencias puramente estocásticas en la molécula, están incluidas.

Por medio de la invención, se prefieren particularmente aquellos derivados que contienen a los monómeros MAPTAC, NIPAM y AMPS polimerizados en proporciones en peso de 25 a 50% de MAPTAC, de 40 a 75% de NIPAM y de 1 a 15% de AMPS, con la condición de que la suma de los porcentajes sea 100. Un polímero que es igualmente preferido es uno que contiene los monómeros NIPAM, MAPTAC, y AA en proporciones en peso de 25 a 50% de MAPTAC, de 40 a 75% de NIPAM y de 1 a 15% de AA polimerizados, con la condición de que la suma de los porcentajes sea 100.

También se prefiere un polímero que sea soluble en agua a 20°C y que contenga los monómeros MAPTAC, NIPAM, AA y AMPAS en proporciones en peso de 25 a 50% de MAPTAC, de 40 a 70% de NIPAM, de 1 a 15% de AA y de 1 a 15% de AMPS, con la condición de que la suma de los porcentajes sea 100.

Para estos polímeros también se aplican las proporciones molares preferidas descritas anteriormente, y también las proporciones en peso preferidas de los monómeros dentro de los polímeros, es decir, de tal manera que la proporción molar entre los monómeros a), b) y c) o d) caiga en el rango de 1:10:1 hasta 5:10:5 y preferiblemente en el rango de 4:10:1 hasta 4:10:3 y especialmente en el rango de 3:8:2 hasta 3:8:1. Un polímero particularmente preferido contiene los monómeros a), b), c) y d) en la proporción molar 3:8:1:1. La proporción en peso con base en el polímero asciende a 20 hasta 30% en peso del monómero a), 50 hasta 70% en peso del monómero b), y 10 hasta 20% en peso de los monómeros c) y/o d), con la condición de que la suma de los porcentajes sea 100. Los monómeros c) y d), si están presentes simultáneamente en el polímero, están presentes preferiblemente en la proporción en peso de 1:1. El peso molecular promedio de los polímeros seleccionados, como se describe en detalle más arriba, está preferiblemente en el rango de 10000 hasta 500000.

Los polímeros anfotéricos en el sentido de la presente invención son especialmente adecuados como aditivos en detergentes para ropa y particularmente preferiblemente en agentes de limpieza. Especialmente en agentes de limpieza para todos los tipos de superficies duras, los polímeros suministran propiedades ventajosas. Son adecuados para modificar superficies duras en términos de su hidrofiliidad, con base en el hecho de que el ángulo de contacto que líquidos, especialmente agua, forman sobre las superficies duras cae en el rango de 50° hasta un máximo de 100°.

También se encontró que con los polímeros de acuerdo con la invención, es posible hacer más hidrófobas superficies hidrofílicas con ángulos de contacto < 50°, mientras que superficies con ángulos de contacto > 50° se hacen más hidrofílicas. Después de enjuagar con agua, esto conduce a un rápido escurrimiento del líquido de la superficie, lo cual evita o reduce a la vez la formación de depósitos y por lo tanto de manchas o de películas.

Además, no solamente se incrementa el poder primario de limpieza, sino también se reduce la tendencia a ensuciarse nuevamente y se facilita claramente la limpieza repetida. Los polímeros de acuerdo con la invención son también capaces de impartir un mayor brillo a las superficies duras. Es preferible a través de la invención, esto es, para lograr los efectos anteriormente mencionados, incrementando por lo tanto el brillo, incrementar la hidrofiliidad o la hidrofobicidad, incrementando así el rendimiento de la limpieza o reduciendo la tendencia a ensuciarse nuevamente, utilizar los polímeros convenientemente en cantidades de 0,01 a 5% en peso, preferiblemente en cantidades de 0,03 hasta 0,5% en peso y especialmente en cantidades de 0,03 hasta 0,09% en peso, en cada caso con base en el respectivo agente de limpieza, para lograr en forma óptima el efecto deseado. Dependiendo del tipo y de la composición del agente de limpieza, sin embargo, pueden ser adecuadas también cantidades mayores o menores del polímero.

Se pueden utilizar diferentes agentes de limpieza junto con los polímeros de acuerdo con la invención. Tales agentes de limpieza usualmente contienen tensoactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o zwitteriónicos en combinación. Además, tales agentes pueden contener también abrasivos para remover suciedad difícil de la superficie. Además, pueden estar presentes blanqueadores, constructores, ablandadores de agua, agentes de suspensión, enzimas, reguladores de pH, biocidas, solubilizantes, dispersantes, emulgentes, colorantes, perfume, etc. Los limpiadores pueden presentarse en forma sólida, como polvos o granulados o en barra, o pueden presentarse en forma líquida o de gel.

Existen limpiadores para una gran cantidad de aplicaciones, comenzando con limpiadores para todo propósito para el hogar o la industria, limpiadores especiales para azulejos de baños y cocinas, limpiadores para superficies de vidrio, metal y plástico, limpiadores para diferentes pisos (madera, cerámica, linóleo, laminados, etc.), limpiadores para vehículos de motor, limpiadores para instalaciones sanitarias (baños) o desinfectantes y detergentes para lavavajillas. El uso de los polímeros en detergentes para lavavajillas, especialmente en detergentes líquidos lavavajillas o lavado manual de vajillas, como se describe en EP 522 756, se puede lograr también por medio de la invención.

Muchos limpiadores, por ejemplo, para baños o aquellos utilizados para remover grasa y suciedad de tipo aceitosa, tiene a menudo valores extremos de pH (valores de pH < 3 o > 8). Los polímeros de la invención pueden ser usados también convenientemente en estos valores extremos de pH sin perder sus propiedades. Por lo tanto, se utilizan preferiblemente los polímeros de acuerdo con la invención en limpiadores para todo propósito, especialmente limpiadores alcalinos, limpiadores para el baño y superficies cerámicas, el inodoro y otros enseres sanitarios, limpiadores para vidrio y plásticos, limpiadores especiales, por ejemplo, cabinas para duchas, pero también para superficies metálicas, especialmente superficies metálicas lacadas difíciles y preferiblemente se prefieren para la limpieza de superficies en el sector automotriz. Un área preferida adicional de aplicación es el de limpiadores para pisos, especialmente para pisos de linóleo o laminados.

Los polímeros de la presente invención muestran una estabilidad particular con relación a los valores extremos de pH, de tal manera que se prefiere particularmente el uso en tales limpiadores. Por lo tanto los polímeros de la presente invención pueden ser utilizados convenientemente en limpiadores para superficies duras, cuyo pH está en el rango de 8 y preferiblemente superior a 8, especialmente en limpiadores que tienen un pH en el rango de 8 a 14, preferiblemente de 8 a 12 y especialmente de 9 a 12. Debido a la estructura estable a la hidrólisis de los polímeros solubles en agua, de todos modos también son adecuados para uso con limpiadores ácidos (pH < 6 y especialmente pH < 3). Por lo tanto, se prefiere el uso de los polímeros en limpiadores ácidos cuyo pH sea menor o igual a 6. Se prefiere particularmente su uso en limpiadores ácidos cuyo pH está entre 2 y 6, preferiblemente entre 2,5 y 5,5 y particularmente preferiblemente entre 3 y 5.

Ejemplos

Preparación de un polímero de acuerdo con la invención

Se preparó un terpolímero de acuerdo con la invención de la siguiente manera: se mezclaron 12,4 g de MAPTAC, 1,4 g de ácido acrílico y 50 g de agua. Se ajustó el pH de la mezcla acuosa en el rango de 6,5 a 7,5. Luego se añadieron 8,5 g de NIPAM y 23 g de isopropanol y se calentó esta mezcla a 65°C. Después se añadieron 0,15 g de clorhidrato de 2,2'-azobis(2-aminopropano) como iniciador y se inició la reacción. Se calentó la mezcla aproximadamente a 80°C en este proceso. Después de que se completó la reacción, se destiló el azeótropo de agua/isopropanol a 80-100°C. La concentración de la solución del polímero resultante fue aproximadamente de 22% en peso. El pH de la solución estaba entre 5 y 7,5. El polímero tenía un peso molecular de 130.000 Da (medido por medio de SEC-MALLS).

*Prueba de la tecnología de la aplicación**Prueba de brillo*

5 Se aplicó una formulación de prueba a una placa cerámica, se la limpió y se permitió que se secara. Se examinó el brillo de la superficie resultante y se la comparó con la superficie original limpia. Se calculó la retención de brillo a partir de los valores. Se midió el brillo con el instrumento Micro-TRI-Gloss de la firma BYK Gardner en un ángulo de 20°. Se analizaron dos polímeros de acuerdo con la invención. El polímero I contenía los monómeros MAPTAC, NIPAM y AA en una proporción molar de 3:8:2. El polímero II contenía los monómeros MAPTAC, NIPAM, AA y
 10 AMPS en una proporción molar de 3:8:1:1. Se investigó una formulación que contenía un tensoactivo no iónico con y sin los polímeros, en donde se estableció un pH neutro en la muestra 1 y un pH alcalino en la muestra 2. En la muestra 3, se añadieron los polímeros a un limpiador comercial para todo propósito. Los polímeros I y II de acuerdo con la invención fueron utilizados cada uno en cantidades de 0,5% en peso e una solución acuosa al 20% en peso. El contenido de la sustancia activa era por lo tanto de 0,1% en peso. En todos los casos, la adición de los polímeros
 15 de acuerdo con la invención conduce a una mejora diferente en los valores de brillo de las superficies tratadas. Los resultados de la prueba de brillo se resumen en la Tabla 1.

TABLA 1

No.	Formulación	Retención del brillo
20 25 30	1 1% de isodecanol-8-EO 99% de agua pH 7	78,0%
	0,5% de Polímero II 1% de isodecanol-8-EO 98,5% de agua pH 7	94,0%
	0,5% de Polímero I 1% de isodecanol-8-EO 98,5% de agua pH 7	96,0%
35 40 45	2 1% de isodecanol-8-EO 99% de agua pH 12	77,0%
	0,5% de Polímero II 1% de isodecanol-8-EO 98,5% de agua pH 12	92,0%
	0,5% de Polímero I 1% de isodecanol-8-EO 98,5% de agua pH 12	92,0%
50 55 60	3 Limpiador comercial para todo propósito pH 12	59,0%
	0,5% de Polímero II Limpiador comercial para todo propósito pH 12	79,0%
	0,5% de Polímero I Limpiador comercial para todo propósito pH 12	80,0%

Prueba del ángulo de contacto

Se midieron los ángulos de contacto sobre diferentes superficies (cerámicas, PVC, metal lacado) en las cuales se aplicó una formulación de prueba y se la limpió. Después del secado, se enjuagó la superficie con agua desionizada (DE) y se permitió que se secara. Se midió el ángulo de contacto con agua DE sobre las superficies preparadas en esta forma (aparato: dispositivo para medición del ángulo de contacto de Dataphysica, Filderstadt, Modelo 0CAH-200). Todas las cantidades se dan en % en peso.

1. Ángulo de contacto sobre azulejos cerámicos

No.	Formulación	Ángulo de contacto
1	No tratada	33°
2	0,5% de Polímero II 1% de isodecanol-8-EO	50°
3	0,5% de Polímero I 1% de isodecanol-8-EO	52°
4	0,5% de Polímero II	52°
5	0,5% de Polímero I	53°

2. Ángulo de contacto sobre superficies lacadas de automóviles

No.	Formulación	Ángulo de contacto
6	No tratada	80°
7	0,5% de Polímero I 1% de isodecanol-8-EO	75°
8	0,5% de Polímero II 1% de isodecanol-8-EO	73°

3. Ángulo de contacto sobre PVC

No.	Formulación	Ángulo de contacto
9	No tratada	95°
10	0,5% de Polímero I 1% de isodecanol-8-EO	87°

Los resultados muestran que los polímeros de acuerdo con la invención son adecuados tanto para incrementar (hidrófobos) como para disminuir (hidrofílicos) el ángulo de contacto del agua sobre las superficies.

Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

Documentos de patente citados en la descripción

- WO 0105921 A1 [0002]
- EP 0522756 B1 [0002]
- WO 0105922 A [0002]
- WO 9426381 A [0003]
- WO 9905248 A [0002]
- EP 522756 A [0027]
- EP 0560519 A1 [0002].

REIVINDICACIONES

1. Polímero soluble en agua a 20°C, que contiene al menos tres diferentes monómeros diferentes a), b), c) y/o d), en donde los monómeros a) y b) deben estar presentes necesariamente en una proporción molar de 1:1 y además están presentes los monómeros c) y/o d), en donde se seleccionan los siguientes:

como monómero a), cloruro de 3-trimetilamoniopropil-metacrilamida (MAPTAC)

como monómero b), N-isopropilacrilamida (NIPAM)

como monómero c), ácido acrílico (AA) y/o ácido metacrílico (MA)

como monómero d), ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano-sulfónico (AMPS)

con la condición de que el monómero c) esté presente en el polímero soluble en agua en cantidades de un máximo de 25% en peso con base en el peso total del polímero soluble en agua.

2. Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque contiene los monómeros MAPTAC, NIPAM y AMPS polimerizados en proporciones en peso de 25 a 50% de MAPTAC, 40 a 75% de NIPAM y 1 a 15% de AMPS, con la condición de que el total de las fracciones en porcentaje asciendan a 100.

3. Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque contiene los monómeros MAPTAC, NIPAM y AA polimerizados en proporciones en peso de 25 a 50% de MAPTAC, 40 a 75% de NIPAM y 1 a 15% de AA, con la condición de que el total de las fracciones en porcentaje asciendan a 100.

4. Polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque contiene los monómeros MAPTAC, NIPAM, AA y AMPS polimerizados en proporciones en peso de 25 a 45% de MAPTAC, 40 a 70% de NIPAM, 1 a 15% de AA y 1 a 15% de AMPA, con la condición de que el total de las fracciones en porcentaje asciendan a 100.

5. Polímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la proporción molar entre los monómeros a), b) y c) o d) cae en el rango de 1:10:1 hasta 5:10:5 y preferiblemente en el rango de 4:10:1 hasta 4:10:3 y especialmente en el rango de 3:8:2 hasta 3:8:1.

6. Polímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la proporción molar entre los monómeros a), b), c) y d) es 3:8:1:1.

7. Polímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque, con base en el polímero, están presentes de 20 a 30% en peso del monómero a), 50 a 70% en peso del monómero b) y 10 a 20% en peso de los monómeros c) y d), con la condición de que la suma de las fracciones ascienda a 100.

8. Polímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque los monómeros c) y d) están presentes simultáneamente en una proporción en peso de 1:1.

9. Polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados** porque tienen un peso molecular promedio en el rango de 10000 a 500000 Da, preferiblemente de 50000 y 350000 Da y especialmente de 100000 y 250000 Da.

10. Proceso para la producción de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque se prepara una mezcla acuosa de los monómeros a) y c), se ajusta a un pH en el rango de 5 a 11, y luego se añaden el monómero b) y posiblemente el monómero d) y un iniciador.

11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado** porque se calientan los monómeros hasta temperaturas de 40 a 80°C y luego se inicia la reacción por medio de la adición del iniciador.

12. Uso de polímeros solubles en agua a 20°C, que contienen en cada caso al menos un monómero polimerizado



en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C, R₂ representa un radical alquileo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de C, y R³, R⁴ y R⁵, independientemente entre sí, cada uno representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo con 1 a 18 átomos de C o un radical fenilo, y X⁻ representa un anión del grupo de halógenos, sulfatos o alquilsulfatos, hidróxido, fosfato, acetato, formato o amonio, y

b) $H_2=CR^6-CO-NR^7R^8$

en donde R^6 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C y R^7 y R^8 , independientemente entre sí, cada uno representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C o un radical cicloalquilo C3-C6, con la condición de que R^7 y R^8 no representen simultáneamente un átomo de hidrógeno, y

c) un ácido acrílico y/o metacrílico y/o

d) monómeros adicionales del grupo de ácidos carboxílicos C3-C6 individualmente etilénicamente insaturados tales como ácido crotonico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácido itacónico, y semiésteres y sales de los mismos o $H_2C=CR-CO-NH-CR'R''R'''-SO_3H$ y sales del mismo, especialmente las sales de metal alcalino y de amonio, en donde R, R', R'' y R''' independientemente entre sí representan un átomo de hidrógeno o un radical alquil(eno) con 1 a 4 átomos de C,

con la condición de que el monómero c) esté contenido en el polímero en cantidades máximo del 25% en peso con base en el polímero, en agentes de limpieza.

13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado** porque se añaden los polímeros solubles en agua a los agentes de limpieza en cantidades de 0,01 a 5% en peso, preferiblemente en cantidades de 0,03 a 0,05% en peso y especialmente en cantidades de 0,05 a 0,09% en peso.

14. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 13, **caracterizado** porque se utilizan los polímeros en limpiadores para todo propósito, limpiadores para superficies cerámicas, limpiadores para vidrio, limpiadores para plásticos y limpiadores para superficies metálicas.

15. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado** porque se utilizan los polímeros en limpiadores para superficies metálicas pintadas, preferiblemente para paneles lacados de automóviles.

16. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 15, **caracterizado** porque se selecciona un compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 como el polímero.

17. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 16, **caracterizado** porque se utilizan los polímeros en limpiadores alcalinos con un pH superior o igual a 8.

18. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 16, **caracterizado** porque se utilizan los polímeros en limpiadores ácidos con un pH menor o igual a 6.

19. Uso de polímeros solubles en agua a 20°C de acuerdo con la descripción de la reivindicación 12 para elaborar superficies más hidrófobas que tengan ángulos de contacto con agua < 50°.

20. Uso de polímeros solubles en agua a 20°C de acuerdo con la descripción de la reivindicación 12 para elaborar superficies más hidrófilas que tengan ángulos de contacto con agua > 50°.