

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 839**

51 Int. Cl.:

**C08F 8/44** (2006.01)

**C08F 220/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2007** **E 07845008 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2016** **EP 2079765**

54 Título: **Polímeros que mitigan la irritación y sus usos**

30 Prioridad:

**09.11.2006 US 864989 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.03.2016**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
(100.0%)  
PATENT LAW DEPARTMENT 9911 BRECKSVILLE  
ROAD  
CLEVELAND, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**TAMARESELVY, KRISHNAN;  
MASLER, WILLIAM F. III;  
FILLA, DEBORAH S. y  
GRAY, GARY**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 561 839 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

Polímeros que mitigan la irritación y sus usos

5 **Campo de la invención**

En un aspecto, la presente invención se refiere a copolímeros acrílicos lineales no reticulados de bajo peso molecular y su uso como mitigadores de la irritación ocular y/o dérmica en composiciones que contienen tensioactivo. Las realizaciones a modo de ejemplo de la invención se refieren a composiciones limpiadoras para higiene personal con menor irritación, composiciones limpiadoras para higiene doméstica con menor irritación y composiciones limpiadoras para higiene industrial e institucional con menor irritación que contienen un tensioactivo o tensioactivos en combinación con un copolímero acrílico de bajo peso molecular lineal y no reticulado.

15 **Antecedentes**

Los tensioactivos se usan ampliamente en las formulaciones acuosas para higiene industrial e institucional, higiene doméstica e higiene personal, detergentes y emulsionantes. En los productos limpiadores para higiene personal (por ejemplo, champús, jabones corporales, limpiadores faciales, jabones de manos líquidos), productos limpiadores para higiene doméstica (por ejemplo, limpiadores para superficies difíciles, detergentes para lavadoras, jabones para platos, detergentes para lavavajillas automáticos, limpiadores para duchas, limpiadores para baños, limpiadores para coches) y los limpiadores para higiene industrial e institucional (limpiadores de alta intensidad, detergentes) el paquete de tensioactivo es uno de los componentes más importantes en la formulación detergente. Estas composiciones generalmente comprenden una mezcla de uno o más tensioactivos como principio activo detergente. El tensioactivo: 1) mejora la humectabilidad del sustrato manchado; 2) atenúa la suciedad del sustrato; y 3) emulsiona, solubiliza y/o suspende las partículas de suciedad atenuada en el medio de lavado acuoso.

Aunque en principio cualquier clase de tensioactivo (por ejemplo, catiónico, aniónico, no iónico, anfótero) es apropiado para las aplicaciones limpiadoras, en la práctica la mayoría de los limpiadores para higiene personal y productos limpiadores domésticos se formulan con tensioactivos aniónicos o con una combinación de un tensioactivo aniónico como agente detergente principal con uno o más tensioactivos secundarios seleccionados entre las otras clases de tensioactivo. Los tensioactivos aniónicos se usan con frecuencia como agentes detergentes en limpiadores y productos de limpieza, debido a sus excelentes propiedades limpiadoras y de formación de espuma. Desde el punto de vista del consumidor, la cantidad y estabilidad de la espuma se relaciona directamente con la eficacia limpiadora apreciada de la composición. Generalmente hablando, cuanto mayor es el volumen de espuma producida y más estable es la espuma, más eficiente es la acción limpiadora apreciada de la composición. Los tensioactivos aniónicos a modo de ejemplo tradicionalmente utilizados en estas formulaciones incluyen sulfatos de alquilo y sulfonatos de alquil benceno. Mientras los tensioactivos aniónicos y en particular los sulfatos aniónicos y sulfonatos son agentes detergentes eficientes y tienen un gran volumen de espuma y propiedades de estabilidad de espuma, son intensos irritantes oculares y son capaces de provocar irritación dérmica de leve a moderada en algunas personas sensibles. Por consiguiente, se hace más y más importante para los consumidores que las composiciones limpiadoras acuosas presenten una elevada formación de espuma así como que sean suaves. Estas propiedades combinadas son especialmente útiles en las composiciones limpiadoras para aplicación tópica a la piel y cabello humanos. Por consiguiente, se han llevado a cabo esfuerzos para proporcionar productos limpiadores, tales como champús, geles de baño y ducha y limpiadores faciales que tengan estas propiedades. El principal problema a la hora de proporcionar dichos productos radica en el hecho de que ambas propiedades tienden a ser mutuamente incompatibles. Mientras los tensioactivos detergentes de elevada formación de espuma son generalmente muy agresivos, los tensioactivos suaves tienden a proporcionar propiedades insuficientes de formación de espuma.

Se sabe que la irritación provocada por los sulfatos aniónicos se puede reducir por medio de etoxilación. No obstante, esta reducción viene acompañada de una reducción correspondiente en el volumen de formación de espuma. Por ejemplo, lauril sulfato de sodio, un tensioactivo de elevada formación de espuma, provoca irritación ocular significativa. Por el contrario, lauret-12-sulfato de sodio (el correspondiente etoxilato que contiene 12 grupos etoxi) carece casi por completo de efectos irritantes, pero es un pobre agente de formación de espuma (véase Schoenberg, "Baby Shampoo", Household & Personal Products Industry 60 (Septiembre, 1979)). Las pobres propiedades de formación de espuma de los sulfatos de alquilo etoxilados se presentan en muchas otras publicaciones. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N.º 4.132.678 divulga que las propiedades de formación de espuma de sulfatos de alquilo (C<sub>10</sub> a C<sub>18</sub>) se reducen drásticamente si se añaden más de 5 grupos etoxi a la molécula. Se han llevado a cabo intentos adicionales para atenuar los efectos irritantes adversos de los tensioactivos aniónicos sustituyendo algún tensioactivo aniónico de generación de espuma por tensioactivos secundarios muy suaves. El tensioactivo aniónico se utiliza junto con un tensioactivo anfótero no iónico y/o anfótero como se divulga en la patente de Estados Unidos N.º 4.726.915. No obstante, la reducción de la cantidad de tensioactivo aniónico en la composición limpiadora afecta negativamente a las propiedades detergentes y de formación de espuma de la composición.

Otro enfoque para atenuar los efectos irritantes adversos de los tensioactivos detergentes aniónicos al tiempo que se

5 mantienen las elevadas propiedades limpiadoras y de formación de espuma de las composiciones limpiadoras para  
 higiene personal se divulga en la Solicitud de Patente Internacional N.º WO 2005/023970 de Johnson & Johnson  
 Consumer Companies, Inc. Se divulga que se pueden combinar ciertos materiales hidrofóbicamente modificados  
 capaces de unirse a tensioactivo con tensioactivos aniónicos para producir composiciones para higiene personal que  
 exhiban una irritación ocular y/o dérmica relativamente baja y mantengan propiedades de estabilidad y formación de  
 espuma relativamente elevadas. Los materiales hidrofóbicamente modificados divulgados incluyen copolímeros  
 acrílicos reticulados hidrofóbicamente modificados que se sintetizan a partir de al menos un monómero de ácido  
 10 carboxílico etilénicamente insaturado y al menos un monómero hidrofóbicamente modificado y etilénicamente  
 insaturado. La divulgación establece que los polímeros acrílicos hidrofóbicamente modificados a modo de ejemplo  
 se explican en la patente de Estados Unidos N.º 6.433.061 de Noveon, Inc. La divulgación de Johnson & Johnson  
 ejemplifica adicionalmente polímeros disponibles con los nombres comerciales Carbopol® Aqua SF-1 y Carbopol®  
 ETD 2020 ambos proporcionados por Noven Consumer Specialties of Lubrizol Advanced Materials, Inc. como  
 polímeros apropiados para su uso como aglutinante de tensioactivo.

15 Debe apreciarse que los polímeros divulgados en la patente de Estados Unidos N.º 6.433.061 así como los  
 polímeros identificados con los nombres comerciales de Carbopol® Aqua SF-1 y ETD 2020 están reticulados. En la  
 columna 5, renglón 32 de la patente '061 se divulga que "El copolímero de la presente invención de manera  
 deseable está reticulado por medio de un monómero de reticulación". Además, todos los polímeros ejemplificados en  
 la divulgación de la patente '061 contienen un monómero de reticulación. En la bibliografía comercial se describe el  
 20 polímero Carbopol® Aqua SF-1 en la Hoja de Datos Técnicos TDS-294 (Julio, 2003) de Noveon Consumer  
 Specialties of Lubrizol Advanced Materials, Inc. como: "... una dispersión de polímero acrílico ligeramente reticulado  
 diseñada para conferir propiedades de suspensión, estabilización y espesado a una variedad de productos  
 limpiadores personales basados en tensioactivo"; y se describe el polímero Carbopol® ETD 2020 en la Hoja de  
 Datos Técnicos TDS-187 (Enero, 2002) de Noveon Consumer Specialties of Lubrizol Advanced Materials, Inc. como:  
 25 "... un copolímero de poli(ácido acrílico) reticulado "fácil de dispersar" procesado en un sistema de co-disolvente  
 toxicológicamente preferido". Los polímeros reticulados de base acrílica anteriores son cadenas poliméricas no  
 lineales, ramificadas que se interconectan para formar estructuras de red tridimensional y que se han usado durante  
 mucho tiempo en las aplicaciones para higiene personal por sus propiedades reológicas y de formación estructural.  
 Tras la neutralización, estos polímeros solubles o dispersables en agua poseen una capacidad única para aumentar  
 30 en gran medida la viscosidad del líquido donde se disuelven o dispersan, incluso cuando están presentes en  
 concentraciones consideradas bastante bajas.

Como se comenta en Johnson & Johnson, mencionado anteriormente, los solicitantes de la memoria divulgan una  
 35 relación entre la concentración crítica de micela (CMC) de un tensioactivo aniónico en solución y la tendencia del  
 tensioactivo para inducir irritación. La CMC se ilustra por medio de la curva 11 de la Figura 1 de la divulgación de  
 Johnson & Johnson. Debido a que el tensioactivo se dosifica secuencialmente en el interior de un recipiente (de  
 dimensión normalizada) de agua, el tensioactivo ocupa inicialmente la superficie (interfaz líquido/aire) de la solución  
 agua/tensioactivo. Con cada dosis secuencial de tensioactivo existe una reducción concomitante de la tensión  
 superficial de la solución hasta que se llena esencialmente toda el área superficial de la interfaz. La dosificación  
 40 continuada de tensioactivo tiene como resultado la formación de micelas dentro de la solución. La concentración de  
 tensioactivo a la cual la adición de más tensioactivo no produce ningún efecto apreciable en la tensión superficial de  
 la solución se define como CMC (punto 12 de la curva 11). Se ha descubierto que el tensioactivo adicional añadido  
 tras el punto CMC induce irritación. Por el contrario, según se ilustra en la curva 15 de la Figura 1, a medida que se  
 añade el tensioactivo aniónico a una solución acuosa que comprende un material hidrofóbicamente modificado, el  
 45 CMC se desplaza hasta una concentración de tensioactivo significativamente más elevada. Por consiguiente, la  
 inclusión de copolímeros acrílicos reticulados hidrofóbicamente modificados permite el uso de concentraciones más  
 elevadas de tensioactivo aniónico en las composiciones limpiadoras sin los consiguientes de irritación ocular y  
 dérmica.

50 Aunque se ha descubierto que los polímeros de base acrílica reticulados hidrofóbicamente modificados mitigan la  
 irritación ocular y dérmica de las composiciones que contienen tensioactivo, el uso de dichos polímeros puede ser  
 problemático. Como se ha comentado previamente, los copolímeros reticulados hidrofóbicamente modificados son  
 agentes de generación de viscosidad que aumentan la viscosidad de las composiciones donde se disuelven o  
 dispersan. A medida que se añaden cantidades crecientes de aglutinantes de viscosidad a una formulación  
 55 limpiadora para mitigar los efectos de irritación adversos del tensioactivo aniónico existe un aumento  
 correspondiente de la viscosidad de la composición. Se sabe bien en la formulación para higiene industrial e  
 institucional, doméstica y personal que un limpiador líquido debería tener una viscosidad ideal. De hecho, la  
 viscosidad permite una manipulación controlada y suministro del producto durante el uso en comparación con un  
 producto más fluido. En las aplicaciones limpiadoras para higiene personal, desde el punto de vista sensorial, los  
 60 consumidores apelan por un limpiador corporal o champú rico y espeso. En las aplicaciones para higiene doméstica,  
 la viscosidad permite una mayor eficacia del producto cuando se aplica a superficies no horizontales tales como  
 tazas de retrete, lavabos, cabinas de ducha y bañeras. Además, se espera que los productos limpiadores sean  
 fáciles de usar. En otras palabras, el perfil de fluidificación por cizalla de la composición líquida debería exhibir  
 elevada viscosidad en condiciones de baja cizalla y baja viscosidad en condiciones de elevada cizalla para contribuir  
 65 a la aplicación y retirada del producto del sustrato que se pretende limpiar.

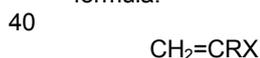
No obstante, existen diversos inconvenientes asociados al aumento de la viscosidad de un producto más allá de su viscosidad ideal. Los productos con viscosidad muy elevada son normalmente difíciles de aplicar y aclarar, especialmente si el perfil de fluidificación por cizalla del agente que genera viscosidad es deficiente. Las viscosidades elevadas también pueden afectar negativamente a las propiedades de envasado, suministro, disolución y formación de espuma del producto. Por consiguiente, es necesario un mitigador de irritación que no modifique significativamente el perfil de viscosidad ideal de una composición que contiene tensioactivo.

#### Breve descripción de los dibujos

- 10 La Figura 1 es un gráfico de las curvas de viscosidad que compara los mucílagos de polímero neutralizado de un polímero de base acrílica reticulado y una realización de polímero de la invención.
- La Figura 2 es un gráfico que compara los valores de CMC para composiciones de tensioactivo aniónico que contienen un polímero de base acrílica reticulado y una realización de polímero de la invención con grados variables de neutralización de polímero.
- 15 La Figura 3 es un gráfico que muestra los valores de CMC para composiciones de tensioactivo no iónico que contienen un polímero de base acrílica reticulado y una realización de polímero de la invención con niveles crecientes de concentración de polímero.
- La Figura 4 es un gráfico que compara los valores de viscosidad para un polímero de base acrílica reticulado y una realización de polímero de la invención con grados variables de neutralización. El eje vertical a mano izquierda muestra los valores de viscosidad para el polímero de base acrílica reticulado y el eje vertical a mano derecha muestra los valores para una realización de polímero de la invención.

#### Descripción de las realizaciones a modo de ejemplo

- 25 Las realizaciones a modo de ejemplo de acuerdo con la presente invención van destinadas a un copolímero acrílico lineal y no reticulado que mitigue la irritación ocular y dérmica normalmente asociada a las composiciones que contienen tensioactivo sin afectar sustancialmente a las propiedades reológicas de dichas composiciones que contienen tensioactivo. Los polímeros lineales y no reticulados son polímeros de bajo peso molecular que tienen un peso molecular medio expresado en número ( $M_n$ ) de 100.000 o menos, medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) calibrada con un patrón de poli(metacrilato de metilo) (PMMA). El mitigador copolimérico se polimeriza a partir de al menos dos componentes monoméricos. El primer componente monomérico está seleccionado entre uno o más monómeros  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo de ácido carboxílico. Este grupo ácido puede proceder de monoácidos o diácidos, anhídridos o ácidos dicarboxílicos, monoésteres de diácidos y sus sales. El segundo componente monomérico está hidrofóbicamente modificado (con respecto al primer componente monomérico) y está seleccionado entre uno o más monómeros no ácidos  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturados que contienen un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_9$ , incluyendo ésteres alquílicos  $C_1$  a  $C_9$  lineales o ramificados de ácido (met)acrílico, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos  $C_1$  a  $C_9$  lineales y ramificados y sus mezclas. En un aspecto de la invención, el segundo componente monomérico está representado por medio de la fórmula:



- donde R es hidrógeno o metilo; X es  $-C(O)OR^1$  o  $-OC(O)R^2$ ;  $R^1$  es un alquilo  $C_1$  a  $C_9$  lineal o ramificado; y  $R^2$  es hidrógeno o alquilo  $C_1$  a  $C_9$  lineal o ramificado. En otro aspecto de la invención  $R^1$  y  $R^2$  es alquilo  $C_1$  a  $C_8$  lineal o ramificado y en otro aspecto  $R^1$  y  $R^2$  son alquilo  $C_2$  a  $C_5$  lineal o ramificado.

- Los primeros componentes monoméricos a modo de ejemplo incluyen ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico y sus mezclas. Los segundos componentes monoméricos a modo de ejemplo incluyen (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, pivalato de vinilo, neodecanoato de vinilo y sus mezclas. Según se usa en la presente memoria, los términos ácido "metacrílico" y "(met)acrilato" se pretende que incluyan los derivados metílicos correspondientes de ácido acrílico y el correspondiente acrilato de alquilo. Por ejemplo, ácido "(met)acrílico" se refiere a ácido acrílico y/o ácido metacrílico y "(met)acrilato" se refiere a acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo.

- 55 Los mitigadores copoliméricos acrílicos lineales y no reticulados de la invención se pueden sintetizar por medio de técnicas de polimerización por radicales libres conocidas en la materia. En un aspecto de la invención, la cantidad de primer componente monomérico con respecto al segundo componente monomérico utilizada varía de aproximadamente un 20:80 % en peso a aproximadamente un 50:50 % en peso, basado en el peso total de todos los monómeros en el medio de polimerización. En otro aspecto, la relación en peso de primer componente monomérico con respecto a segundo componente monomérico es de aproximadamente un 35:65 % en peso y en un aspecto adicional la relación en peso de primer componente monomérico con respecto a segundo componente monomérico es de aproximadamente un 25:75 % en peso, todo ello basado en el peso total de todos los monómeros en el medio de polimerización.

- 65 En otro aspecto se pueden usar técnicas de polimerización en emulsión para sintetizar mitigadores copoliméricos

acrílicos lineales y no reticulados de la invención. En una polimerización en emulsión normal, se añade una mezcla de monómeros divulgados con agitación de mezcla a una solución de tensioactivo emulsionante, tal como, por ejemplo un tensioactivo aniónico (por ejemplo, sulfatos de alcohol graso o sulfonatos de alquilo), en una cantidad apropiada de agua, en un reactor apropiado, para preparar una emulsión monomérica. La emulsión se desoxigena por medio de cualquier método conveniente, tal como por medio de purga con nitrógeno, y después una reacción de polimerización se inicia por medio de la adición de un catalizador de polimerización (iniciador) tal como persulfato de sodio, o cualquier otro catalizador apropiado de polimerización por adición, como se sabe bien en la materia de polimerización en emulsión. El medio de polimerización se agita hasta que la polimerización sea completa, normalmente durante un tiempo dentro del intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 16 horas. La emulsión monomérica se calienta a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 95 °C antes de la adición del iniciador, si se desea. El monómero que no ha reaccionado se puede eliminar por medio de la adición de más catalizador, como se sabe bien en la materia de polimerización en emulsión. El producto de emulsión polimérico resultante se puede descargar del reactor y se puede envasar para almacenamiento o uso. Opcionalmente, el pH u otras características físicas y químicas de la emulsión se pueden ajustar para la descarga del reactor. Normalmente, la emulsión producto tiene un contenido total de sólidos dentro del intervalo de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 50 % en peso. Normalmente, el contenido de polímero total (sólidos poliméricos) de la emulsión producto está dentro del intervalo de aproximadamente un 15 a aproximadamente un 45 % en peso, generalmente no más de aproximadamente un 35 % en peso.

Los tensioactivos apropiados para facilitar las polimerizaciones en emulsión incluyen tensioactivos no iónicos, aniónicos, anfóteros y catiónicos y sus mezclas. Del modo más común, los tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos y sus mezclas se usan en la polimerización en emulsión.

Los tensioactivos no iónicos apropiados para facilitar polimerizaciones en emulsión se conocen bien en la materia de los polímeros e incluyen, sin limitación, etoxilatos de alcohol lineal o ramificado, alcoxilatos de alquilfenol C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub>, tales como etoxilatos de octilfenol y copolímeros de bloques de polioxipropileno y polioxietileno. Otros tensioactivos no iónicos útiles incluyen ésteres de ácido graso C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub> de polioxietileno glicol, mono y diglicéridos, ésteres de sorbitán y ésteres de sorbitán etoxilados, ésteres de glicol de ácido graso C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub>, copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno que tienen un valor HLB de más de aproximadamente 15, octilfenoles etoxilados y sus combinaciones.

Los tensioactivos de alcoxilato de alquilfenol a modo de ejemplo incluyen octilfenol comercializado con el nombre comercial IGEPAL® CA-897 de Rhodia, Inc. Los alcoxilatos de alcohol lineal a modo de ejemplo incluyen poli(éteres de etileno glicol) de alcohol cetárico (una mezcla de alcoholes cetílico y estearílico) comercializados con los nombres comerciales PLURAFAC® C-17, PLURAFAC® A-38 y PLURAFAC® A-39 de BASF Corp. Los copolímeros de bloques de polioxipropileno y polioxietileno a modo de ejemplo incluyen copolímeros comercializados con los nombres comerciales de PLURONIC® F-127 y PLURONIC® L35 de BASF Corp.

Otros tensioactivos no iónicos a modo de ejemplo incluyen alcoholes grasos lineales etoxilados (50) tales como DISPONIL® A 5060 (Cognis), etoxilatos de alquilo ramificados tales como GENAPOL® X 1005 (Clariant Corp.), etoxilatos de alcohol C<sub>12</sub> a C<sub>14</sub> secundarios tales como TERGITOL® S15-30 y S15-40 (Dow Chemical Co.), tensioactivos basados en octilfenol etoxilado tales como TRITON® X-305, X-405 y X-705 (Dow Chemical Co.), IGEPAL® CA 407, 887 y 897 (Rhodia, Inc.), ICONOL® OP 3070 Y 4070 (BASF Corp.), SYNPERONIC® OP 30 y 40 (Uniquema), copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno tal como PLURONIC® 135 y F127 (BASF Corp.) y etoxilatos de alcohol C<sub>11</sub> secundario tales como EMULSOGEN® EPN 407 (Clariant Corp.). Numerosos suministradores distintos se encuentran en la bibliografía comercial.

Los tensioactivos aniónicos apropiados para facilitar polimerizaciones en emulsión se conocen bien en la materia de polímeros, e incluyen lauril sulfato de sodio, dodecil benceno sulfonato de sodio, dioctil sulfosuccinato de sodio, di-sec-butil naftileno sulfonato de sodio, dodecil difenil éter sulfonato de disodio y n-octadecil sulfosuccinato de disodio.

Los estabilizadores poliméricos (también conocidos como coloides protectores) se pueden utilizar en el proceso de polimerización en emulsión. Los estabilizadores poliméricos son polímeros solubles en agua, que incluyen, por ejemplo, polímeros sintéticos, tales como poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolizado, polivinilpirrolidona, poli(acrilamida), polimetacrilamida, polímeros de adición con funcionalidad de carboxilato, éteres de polialquil vinilo; polímeros naturales solubles en agua, tales como gelatina, pectinas, alginatos, caseína, almidón; y polímeros naturales modificados, tales como metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa modificada con alilo. En algunos casos, puede ser una ventaja el uso de mezclas de un coloide protector sintético y natural, por ejemplo, una mezcla de poli(alcohol vinílico) y caseína. Los polímeros naturales apropiados adicionales son éteres mixtos tales como metilhidroxietilcelulosa y carboximetilmetilcelulosa. Los estabilizadores poliméricos se pueden utilizar en cantidades de hasta aproximadamente un 2 % en peso, basado en el peso total de la emulsión. Cuando se utilizan, se puede incluir un estabilizador polimérico en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente un 0,0001 a aproximadamente un 2 % en peso en un aspecto, y en otro aspecto de aproximadamente un 0,01 % en peso a aproximadamente un 1,0 % en peso.

65

Los iniciadores de radicales libres a modo de ejemplo incluyen, sin limitarse a, compuestos de persulfato inorgánico solubles en agua, tales como persulfato de amonio, persulfato potásico y persulfato sódico; peróxidos tales como agua oxigenada, peróxido de benzoilo, peróxido de acetilo y peróxido de laurilo; hidroperóxidos inorgánicos, tales como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo; perácidos orgánicos, tales como ácido peracético; y agentes de producción de radicales libres solubles en aceite, tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo y sus mezclas. Los peróxidos y perácidos se pueden activar opcionalmente con agentes reductores, tales como bisulfito de sodio o ácido ascórbico, metales de transición, hidrazina, derivados de ácido sulfínico tales como Bruggolite® FF6 que contiene una mezcla de sal disódica de 2-hidroxi-2-sulfinatoacetato, sal disódica de 2-hidroxi-2-sulfonatoacetato y sulfito sódico (disponible comercialmente en Brüggemann Chemical US). Otros iniciadores de polimerización por radicales libres incluyen iniciadores de polimerización azo solubles en agua, tales como compuestos 2,2'-azobis(terc-alquilo) que tienen un sustituyente de solubilización sobre el grupo alquilo. Los catalizadores de polimerización azo adicionales incluyen iniciadores de polimerización por radicales libres VAZO®, disponibles en DuPont, tales como VAZO® 44 (2,2'-azobis(2-(4,5-dihidroimidazolil)propano), VAZO® 56 diclorhidrato de (2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) y VAZO® 68 (4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico)).

Opcionalmente, otros aditivos de polimerización en emulsión, que se conocen en la materia de polimerización en emulsión, tales como disolventes, agentes tamponadores, agentes quelantes, electrolitos inorgánicos, terminadores de cadena y agentes de ajuste de pH se pueden incluir en el sistema de polimerización.

Un procedimiento de polimerización en emulsión general para la preparación de mitigadores copoliméricos acrílicos lineales y no reticulados de la presente invención se ejemplifica en la presente memoria.

En un aspecto, el peso molecular medio expresado en número ( $M_n$ ) de los mitigadores copoliméricos lineales de la presente invención medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) calibrada con un patrón de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) es de 100.000 o menos. En otro aspecto de la invención, el peso molecular varía entre aproximadamente 5.000 y aproximadamente 80.000  $M_n$ , en un aspecto adicional entre 10.000 y 50.000  $M_n$ , y en otro aspecto adicional entre aproximadamente 15.000 y 40.000  $M_n$ .

En un aspecto de la invención, los mitigadores copoliméricos lineales tienen una viscosidad de 500 mPa·s o menos (RVT Brookfield, 20 rpm, husillo N°. 1) a una concentración de sólidos poliméricos de un 5 % en peso en agua desionizada y neutralizada hasta un pH 7 con una solución de NaOH del 18 % en peso. En otro aspecto, la viscosidad varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 mPa·s, de aproximadamente 10 a aproximadamente 250 mPa·s en un aspecto adicional, y de aproximadamente 15 a aproximadamente 150 mPa·s en otro aspecto adicional.

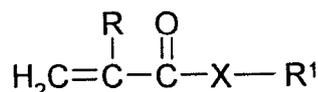
Los copolímeros de base acrílica lineales y no reticulados se pueden utilizar en estado no neutralizado o se pueden neutralizar hasta un grado de neutralización deseado con un agente de neutralización alcalino apropiado. La cantidad de agente alcalino de neutralización empleado para obtener un grado de neutralización deseado se calcula sobre la base del índice de acidez del polímero. Los agentes de neutralización a modo de ejemplo incluyen hidróxido sódico, hidróxido potásico, trietanolamina y aminas de ácido graso. Alternativamente, se pueden usar otros materiales alcalinos, tales como, por ejemplo, tensioactivos pre-neutralizados. En un aspecto, el grado de neutralización del polímero es de un 100 % o menos, en otro aspecto el grado de neutralización del polímero es de un 80 % o menos, en otro aspecto el grado de neutralización del polímero es de un 60 % o menos. En otro aspecto, el grado de neutralización es de un 50 % o menos. En otro aspecto, el grado de neutralización es de un 40, 30 y 20 % o menos. En otro aspecto, el grado de neutralización del polímero puede variar de aproximadamente un 0 % o un 1 % a aproximadamente un 100 %, en otro aspecto de aproximadamente un 0 % o un 1 % a aproximadamente un 80 %, en otro aspecto de aproximadamente un 0 % o un 1 % a aproximadamente un 60 %, en otro aspecto de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 40 %, y en otro aspecto de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 35 %, y en otro aspecto de aproximadamente un 15 % a aproximadamente un 30 %.

Inesperadamente, se ha descubierto que la eficacia de los polímeros de base (met)acrílica hidrofóticamente modificados (incluyendo los copolímeros acrílicos lineales no reticulados de la invención) para aumentar la CMC de una composición de tensioactivo se puede optimizar por medio de atenuación del grado de neutralización (GN) del polímero, donde los grupos ácidos transportados por el polímero se neutralizan por medio de un agente de neutralización apropiado, tal como una base, hasta un grado de neutralización deseado. Normalmente, los copolímeros modificados hidrofóticamente modificados de base (met)acrílica reticulados tales como los modificadores de reología Carbopol® Aqua SF-1 y Carbopol® ETD 2020 se neutralizan hasta pH 7,0 con el fin de obtener una generación de viscosidad óptima. Esta equivale a un GN de aproximadamente un 80 %. Por medio de atenuación del grado de neutralización de los valores de GN por debajo de aproximadamente un 80 %, la CMC de una composición que contiene tensioactivo se puede aumentar. En un aspecto adicional el valor de GN puede variar de un 0 % o un 1 % hasta un 60 %; en otro aspecto de un 5 % a un 40 %, y en otro aspecto de un 10 % a un 35 %, y en otro aspecto de un 15 % a un 30 %.

El fenómeno de atenuación de la neutralización también se ha descubierto que funciona para polímeros de base (met)acrílica hidrofóticamente modificados no reticulados y reticulados de peso molecular más elevado. Dichos

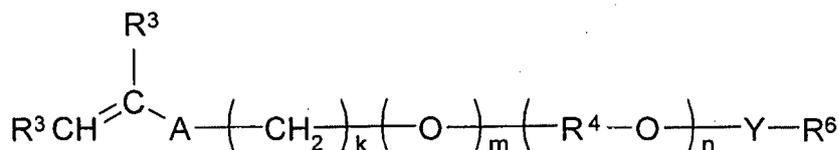
- polímeros se pueden polimerizar a partir de una composición monomérica que comprende al menos un monómero que contiene ácido carboxílico monoinsaturado y al menos un comonómero etilénicamente insaturado e hidrofóbicamente modificado. El monómero que contiene "ácido carboxílico monoinsaturado" contiene al menos un grupo carboxilo, lo que significa que el ácido carboxílico monoinsaturado puede ser mono(ácido carboxílico) o un poli(ácido carboxílico). Según se usa en la presente memoria, la expresión "ácido carboxílico monoinsaturado" también incluye anhídridos de ácido monoinsaturado donde el grupo anhídrido está formado por medio de eliminación de una molécula de agua de los dos grupos carboxilo ubicados sobre la misma molécula de ácido carboxílico. Los ejemplos apropiados de monómeros que contienen ácido carboxílico monoinsaturado incluyen, pero sin limitarse a, ácido (met)acrílico, ácido etacrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido aconítico y sus mezclas. Los ejemplos apropiados de anhídridos de ácido monoinsaturado incluyen, pero sin limitarse a, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y sus mezclas. Además, los semi ésteres de poli(ácidos carboxílicos) monoinsaturados y sus anhídridos, tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico esterificado con alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub> también se pueden usar. El monómero que contiene ácido carboxílico monoinsaturado puede estar presente en la composición monomérica polimerizable en una cantidad que varía de un 10 a un 98 % en peso en un aspecto, de un 15 a aproximadamente un 95 % en peso en otro aspecto, y de un 20 a un 90 % en peso en otro aspecto, basándose en el peso total de los monómeros hidrófobos y el monómero que contiene ácido carboxílico monoinsaturado en la mezcla.
- El monómero etilénicamente insaturado hidrofóbicamente modificado pueden estar seleccionado entre (met)acrilatos, (met)acrilamidas, monómeros asociativos hidrofóbicamente modificados y sus combinaciones. En un aspecto los (met)acrilatos y las (met)acrilamidas están representadas por la fórmula:

(I)



- donde R representa hidrógeno, metilo o etilo; X representa oxígeno o NH; y R<sup>1</sup> representa un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub> arilo. Cuando X es oxígeno, la composición monomérica polimerizable contiene un monómero de reticulación descrito a continuación. El grupo alquilo puede ser lineal o ramificado y puede contener uno o más sustituyentes alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>. Los monómeros de (met)acrilato representativos incluyen, pero sin limitarse a, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-pentilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 2-metil-pentilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-dodecilo, (met)acrilato de n-hexadecilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de n-octadecilo, (met)acrilato de behenilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de metoximetilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de etoxietilo, (met)acrilato de butoxietilo, (met)acrilato de etoxipropilo, (met)acrilato de ciclohexilo y sus mezclas. Los monómeros de (met)acrilamida representativos incluyen, pero sin limitarse, (met)acrilamida, N-t-butil (met)acrilamida, N-metil (met)acrilamida, N-etil (met)acrilamida, octadecil (met)acrilamida, behenil (met)acrilamida, dodecil (met)acrilamida, hexadecil (met)acrilamida y sus mezclas.
- Los monómeros asociativos hidrofóbicamente modificados están representados por la fórmula:

(II)



- donde, cada R<sup>3</sup> representa independientemente hidrógeno, metilo, -C(O)OH y -C(O)OR<sup>5</sup>; R<sup>5</sup> es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>; A es -CH<sub>2</sub>C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH<sub>2</sub>O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)O-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)NH- y -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)-, Ar es un arilo divalente; E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero dentro del intervalo de 0 a aproximadamente 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está dentro del intervalo de 1 a aproximadamente 30, m es 1; (R<sup>4</sup>-O)<sub>n</sub> es un polioxialquileno, que es un homopolímero, un copolímero aleatorio o un copolímero de bloques de unidades de oxialquileno C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, donde R<sup>4</sup> es -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>- y n es un número entero dentro del intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 250, Y es -R<sup>4</sup>O-, -R<sup>4</sup>NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R<sup>4</sup>NHC(O)NH- o -C(O)NHC(O)-; y R<sup>6</sup> es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado

entre un alquilo lineal C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub>, un alquilo ramificado C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub>, un alquilo carbocíclico C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub>, un fenilo con sustitución de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub>, un alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> con sustitución de arilo, donde el grupo alquilo R<sup>6</sup> está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo y un grupo halógeno; R<sup>5</sup> puede estar seleccionado entre el residuo de un compuesto de hidrocarbilo policíclico tal como, por ejemplo, lanolina o colesterol y residuos de aceites de semillas tales como, por ejemplo, aceite de semilla de ricino hidrogenado. Los monómeros asociativos representativos incluyen, pero sin limitarse a, poli(metacrilato etoxilado) de cetilo, poli((met)acrilato etoxilado) de cetearilo, poli((met)acrilato etoxilado) de estearilo, poli((met)acrilato etoxilado) de araquidilo, poli((met)acrilato etoxilado) de behenilo, poli((met)acrilato etoxilado) de cerotilo, poli((met)acrilato etoxilado) de montanilo, poli((met)acrilato etoxilado) de melisilo, poli((met)acrilato etoxilado) de lacerilo, poli((met)acrilato etoxilado) de triestirilfenol, poli((met)acrilato etoxilado) de nonil fenol, poli((met)acrilato etoxilado) de aceite de ricino hidrogenado, poli((met)acrilato etoxilado) de colza y poli((met)acrilato etoxilado) de colesterol, donde la parte polietoxilada del monómero comprende de aproximadamente 5 a aproximadamente 100, preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 80 y más preferentemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 60 unidades de repetición de óxido de etileno. El monómero hidrófobo puede estar presente en la composición monomérica polimerizable en una cantidad que varía de aproximadamente un 2 a aproximadamente 90 % en peso en un aspecto, de un 3 a aproximadamente un 80 % en peso en otro aspecto, y de aproximadamente un 5 a un 76 % en peso en otro aspecto, basado en el peso total de los monómeros hidrófobos y el monómero que contiene ácido carboxílico monoinsaturado de la mezcla.

Opcionalmente, la composición monomérica polimerizable puede contener uno o más monómeros no iónicos, catiónicos, aniónicos y anfóteros o zwitteriónicos. Los ejemplos de monómeros no iónicos incluyen diversos hidroalquil(met)acrilatos en los cuales la parte alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono tales como hidroxietil(met)acrilato; éteres de alilo de alcanoles C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> lineales y ramificados, ésteres de alilo de alcanoles C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub> lineales y ramificados, acrilamida; alcohol vinílico; n-vinilpirrolidona, metacrilato de 1-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo incluyendo sus mezclas. Los monómeros catiónicos ilustrativos pueden incluir, pero sin limitarse a, cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de dialildietilamonio, metacrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, sulfato de metacrilolioxietiltrimetilamonio, cloruro de metacrilolioxietiltrimetilamonio, cloruro de 3-(metacrilamido)propiltrimetilamonio y sus mezclas. Los monómeros aniónicos ilustrativos incluyen, pero sin limitarse a, ácidos p-estiren sulfónicos, ácido vinil sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico y sus mezclas. Los monómeros anfóteros y zwitteriónicos incluyen, pero sin limitarse a, 3-(2-acrilamido-2-metilpropilidimetilamonio)-1-propanosulfonato, co-N,N-dimetil-N-metacrolamidopropilamonio-propanosulfonato, N-vinilpirrolidon-co-2-vinilpiridinopropanosulfonato y sus mezclas. Uno o más de los monómeros no iónicos, catiónicos, aniónicos y anfóteros o zwitteriónicos, si se utilizan, pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 15 partes en peso por cada 100 partes en peso, basado en el peso total de los monómeros polimerizables de la mezcla.

Los monómeros de reticulación opcionales incluyen, por ejemplo, éteres alílicos de sacarosa o de pentaeritritol, o compuestos similares, ésteres dialílicos, ésteres dimetalílicos, acrilatos de alilo o metalilo y acrilamidas, tetraalil estaño, tetravinil silano, polialqueniil metanos, diacrilatos y dimetacrilatos, compuestos de divinilo tales como divinilbenceno, divinil glicol, poli(fosfato de alilo), compuestos dialiloxi, ésteres de fosfito. Dichos monómeros poliinsaturados normales son di, tri o tetra, penta o hexa-alil sacarosa; di, tri o tetra-alil pentaeritritol; dialilftalato, itaconato de dialilo, fumarato de dialilo, dialilmaleato, divinilbenceno, alilmetacrilato, citrato de alilo, di(met)acrilato de etilen glicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de tetrametilen glicol, diacrilato de tetrametilen glicol, diacrilato de etilen glicol, dimetacrilato de etilen glicol, di(met)acrilato de trietilen glicol, tri(met)acrilato etoxilado (15) de trimetilolpropano, metilen bisacrilamida. Aceites de ricino o polioles, esterificados con ácido carboxílico etilénicamente insaturado también se pueden usar. El monómero de reticulación se puede usar en una cantidad de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 10 partes en peso en un aspecto, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5,0 partes en peso en otro aspecto, y de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2,5 partes en peso en otro aspecto, basado en 100 partes en peso de todos los comonómeros hidrofóticamente insaturados y ácidos insaturado de la composición monomérica polimerizable.

Un estabilizador estérico se puede incluir opcionalmente en la composición copolimérica. Diversos estabilizadores estéricos se pueden utilizar, incluyendo los copolímeros de tribloque de ésteres estearílicos. Los estabilizadores estéricos tienen un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo y son generalmente copolímeros de bloques que comprenden un bloque soluble y un bloque de anclaje que tiene un peso molecular (es decir, longitud de cadena) normalmente por encima de 1000, pero una longitud hidrófoba de más de 50 Angstrom. Cuando el estabilizador estérico es un copolímero de bloques lineal, se define por medio de la fórmula ABA cuando A es un resto hidrófilo que tiene un peso molecular de aproximadamente 300 a aproximadamente 60.000 y una solubilidad de menos de un 1 % en agua a 25 °C. Cuando el estabilizador estérico es un estabilizador estérico con forma de peine copolimérico aleatorio, se define por medio de la fórmula:



donde R<sub>9</sub> es un grupo de terminación y puede ser igual o diferente y será diferente de Z y Q, Z es un resto hidrófobo

que tiene una solubilidad menor de un 1 % en agua a 25 °C, Q es un resto hidrófilo que tiene una solubilidad de más de un 1 % en agua a 25 °C, y m y n son números enteros de 1 o más, y están seleccionados de forma que el peso molecular (Mn) del polímero sea de aproximadamente 100 a aproximadamente 250.000. Dichos estabilizadores estéricos se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.373.044 y 5.349.030. En un aspecto, los estabilizadores estéricos de la presente invención incluyen copoliosoles de dimeticona, ésteres de copoliol de dimeticona y ftalato de copoliol de dimeticona disponible con el nombre comercial de Pecosil® distribuido por Phoenix Chemical. Los copolímeros de bloques lineales definidos anteriormente por la fórmula ABA están disponibles con el nombre comercial de Hypermer (por ejemplo, Hypermer B-246) de Uniquema. Cuando el estabilizador estérico opcional está presente, la mezcla monomérica normalmente contiene de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 partes en peso por cada 100 partes en peso de ácido monoinsaturado y los comonomeros hidrófobos de la mezcla.

La polimerización de la composición monomérica se puede llevar a cabo en presencia de un iniciador de radicales libres y se puede polimerizar por medio de técnicas convencionales de polimerización por dispersión, polimerización por precipitación o emulsión conocidas en la materia. En un aspecto de la invención, la composición monomérica se polimeriza por medio de polimerización en emulsión, donde el método de polimerización y los componentes de polimerización se han descrito anteriormente para la realización de polímero lineal de bajo peso molecular. Los pesos moleculares de los polímeros de la presente realización varían de 100.000 M<sub>w</sub> y más, y pueden variar hasta 5.000.000 a 10.000.000 o más.

El grado de neutralización, los agentes de neutralización y los procedimientos descritos anteriormente para los polímeros lineales de bajo peso molecular también aplican para los polímeros de base (met)acrílica hidrofóbicamente modificados no reticulados y reticulados de peso molecular elevado descritos en la presente memoria.

El copolímero acrílico lineal no reticulado de la invención se puede utilizar para mitigar la irritación ocular y/o dérmica provocada por los tensioactivos, en particular los tensioactivos aniónicos. El mitigador copolimérico de la invención se puede combinar con cualquier tensioactivo utilizado en composiciones limpiadoras para higiene personal, animal, mascotas, doméstica e higiene industrial e institucional. El tensioactivo puede estar seleccionado entre tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros, zwitteriónicos y combinaciones de éstos. De acuerdo con determinados aspectos de la invención, el mitigador copolimérico lineal no reticulado se combina con tensioactivos deteritivos aniónicos que normalmente están presentes en las composiciones limpiadoras y en los limpiadores para higiene doméstica y personal. Los limpiadores para higiene personal a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, champús (por ejemplo, champús 2 en 1, champús acondicionadores, champús que crean cuerpo; champús humectantes, champús para color de pelo temporal, champús 3 en 1, champús anti-caspa, champús que mantienen el color del pelo, champús ácidos (neutralizadores), champús de ácido salicílico, champús con medicación, champús para bebés), y limpiadores corporales y cutáneos (por ejemplo, jabones corporales humectantes, jabones corporales antibacterianos; geles de baño, geles de ducha, jabones para manos líquidos, jabones en pastilla, exfoliantes corporales, baños de burbujas, exfoliantes faciales y exfoliantes para los pies). Los limpiadores para higiene doméstica a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, aplicaciones institucionales e industriales para higiene doméstica (por ejemplo, detergentes para lavado, detergentes para lavavajillas (automáticos y manuales), limpiadores para superficies difíciles, jabones de manos de alta exigencia, limpiadores y desinfectantes, limpiadores para automóvil). Los limpiadores para la higiene animal y de mascotas a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, champús, champús con medicación, champús acondicionadores (por ejemplo, des-enredantes, antiestáticos, para cuidado animal) y champús de formación de espuma.

Las composiciones de irritación mitigada contienen diversos tensioactivos tales como tensioactivos aniónicos, anfóteros, zwitteriónicos, no iónicos, catiónicos y sus combinaciones.

El tensioactivo aniónico puede ser cualquiera de los tensioactivos aniónicos conocidos o previamente usados en la materia de las composiciones acuosas de tensioactivo. Los tensioactivos aniónicos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de alquilo, sulfonatos de éter de alquilo, sulfonatos de alcarilo, succinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sulfosuccinatos de alquilo, sarcosinatos de N-alcoilo, fosfatos de alquilo, fosfatos de éter de alquilo, carboxilatos de éter de alquilo, alquil amino ácidos, alquil péptidos, tauratos de alcoilo, ácidos carboxílicos, glutamatos de acilo y alquilo, isetionatos de alquilo y sulfonatos de alfa-olefina, especialmente sales de sodio, potasio, magnesio, amonio y mono-, di y trietanolamina. Los grupos alquilo generalmente contienen de 6 a 26 átomos de carbono y pueden ser insaturados. Los grupos arilo generalmente contienen de 6 a 14 átomos de carbono. Los sulfatos de éter de alquilo, sulfonatos de éter de alquilo, fosfatos de éter de alquilo y carboxilatos de éter de alquilo pueden contener de 1 a 25 unidades de óxido de etileno y/o óxido de propileno por molécula en un aspecto, y de 1 a 10 unidades de óxido de etileno y/o óxido de propileno por molécula en otro aspecto. En un aspecto, el sulfonato de alcarilo es sulfonato de alquil benceno y sus sales (por ejemplo, sodio, potasio, magnesio) donde el grupo alquilo contiene de 8 a 16 átomos de carbono. En otro aspecto, el sulfonato de alcarilo es sulfonato de dodecil benceno y sus sales (por ejemplo, sodio, potasio y magnesio). Otros tensioactivos se divulgan en la patente de Estados Unidos N.º 6.051.541.

Los ejemplos de tensioactivos aniónicos apropiados incluyen lauril éter sulfato de sodio y amonio (con 1, 2 y 3 moles

de óxido de etileno), lauril sulfato de sodio, amonio y trietanolamina, lauret sulfosuccinato de disodio, cocoil isetionato de sodio, olefin C<sub>12</sub> a C<sub>14</sub> sulfonato de sodio, lauret-6 carboxilato de sodio, paret C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub> sulfato de sodio, cocoil metil taurato de sodio, dodecibenceno sulfonato de sodio, cocoil sarcosinato de sodio, monolauril fosfato de trietanolamina y jabones de ácidos grasos.

5 El tensioactivo no iónico puede ser cualesquiera tensioactivos no iónicos conocidos o previamente usados en la materia de las composiciones de tensioactivo acuoso. Los tensioactivos no iónicos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, ácidos de cadena lineal o ramificada primarios o secundarios C<sub>6</sub> a C<sub>18</sub>, alcoholes o fenoles, alcohol lineal y alcoxilatos de alquil fenol (especialmente etoxilatos y etoxi/propoxi mixtos), condensado de óxido de alquileno en bloques de alquil fenoles, condensados de óxido de alquileno de alcanoles, copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, sustancias no iónicas semi-polares (por ejemplo, óxidos de amina y óxidos de fosfina) así como también óxidos de alquil amina. Otras sustancias no iónicas apropiadas incluyen mono y di alquil alcanolamidas y alquil polisacáridos, ésteres de ácido graso de sorbitán, ésteres de ácido graso de polioxietileno sorbitán, ésteres de polioxietileno sorbitol y poli(ácidos de oxietileno). Los ejemplos de tensioactivos no iónicos apropiados incluyen coco mono- o dietanolamida, coco diglucósido, alquil poliglucósido, óxido de cocoamidopropilo y lauramina, polisorbato 20, alcoholes lineales etoxilados, alcohol cetearílico, alcohol de lanolina, ácido esteárico, estearato de glicerilo, estearato de PEG-100 y olet-20.

20 En un aspecto, el tensioactivo no iónico es un alcoxilato de alcohol donde el residuo de alcohol contiene de 8 a 18 átomos de carbono y el número de moles de óxido de alquileno es de aproximadamente 2 a aproximadamente 12. El resto de óxido de alquileno está seleccionado entre óxido de etileno, óxido de propileno y sus combinaciones. En otro aspecto, el alcoxilato de alcohol puede proceder de un alcohol graso que contiene de 8 a 15 átomos de carbono y puede contener de 5 a 10 grupos alcoxi (por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno y sus combinaciones). Los tensioactivos de alcoxilato de alcohol no iónico a modo de ejemplo en los cuales el residuo de alcohol contiene de 12 a 15 átomos de carbono y contiene aproximadamente 7 grupos de óxido de etileno se encuentran disponibles con nombres comerciales Tomadol® (por ejemplo, designación de producto 25-7) y Neodol® (por ejemplo, designación de producto 25-7) de Tomah Products, Inc. y Shell Chemicals, respectivamente.

30 Otro tensioactivo de alcoxilato de alcohol comercialmente disponible se comercializa con el nombre comercial de Plurafac® de BASF. Los tensioactivos de Plurafac son productos de reacción de un alcohol lineal superior y una mezcla de óxidos de etileno y propileno, que contiene una cadena mixta de óxido de etileno y óxido de propileno, terminado por un grupo hidroxilo. Los ejemplos incluyen alcoholes grasos C<sub>13</sub> a C<sub>15</sub> condensados con 6 moles de óxido de etileno y 3 moles de óxido de propileno, alcoholes grasos C<sub>13</sub> a C<sub>15</sub> condensados con 7 moles de óxido de propileno y 4 moles de óxido de etileno, y alcoholes grasos C<sub>13</sub> a C<sub>15</sub> condensados con 5 moles de óxido de propileno y 10 moles de óxido de etileno.

40 Otro tensioactivo no iónico comercialmente disponible está accesible en Shell Chemicals con el nombre comercial de Dobanol™ (designaciones de producto 91-5 y 25-7). La designación de producto 91-5 es un alcohol graso C<sub>9</sub> a C<sub>11</sub> etoxilado con una media de 5 moles de óxido de etileno y la designación de producto 25-7 es un alcohol graso C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub> etoxilado con una media de 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso.

45 Los tensioactivos anfóteros y zwitteriónicos son los compuestos que tienen la capacidad de comportarse ya sea como ácido o como base. Estos tensioactivos pueden ser cualesquiera tensioactivos conocidos o previamente usados en la materia de las composiciones acuosas de tensioactivo. Los materiales apropiados incluyen, pero sin limitarse a alquil betaínas, alquil amido propil betaínas, alquil sulfobetaínas, glicinatos de alquilo, carboxiglicinatos de alquilo, anfopropionatos de alquilo, alquil amidopropil hidroxisultaínas, tauratos de acilo y glutamatos de acilo, donde los grupos alquilo y acilo tienen de 8 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen cocamidopropil betaína, cocoanfoacetato de sodio, cocamidopropil hidroxisultaína y cocanfopropionato de sodio.

50 Los tensioactivos catiónicos pueden ser cualesquiera tensioactivos catiónicos conocidos o previamente usados en la materia de las composiciones acuosas de tensioactivo. Los tensioactivos catiónicos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, alquil aminas, alquil imidazolininas, aminas etoxiladas, compuestos cuaternarios y ésteres cuaternizados. Además, los óxidos de alquil amina pueden comportarse como tensioactivo catiónico a pH bajo. Los ejemplos incluyen óxido de laurilamina, cloruro de dicetildimonio y cloruro de cetrimonio.

55 Otros tensioactivos que se pueden utilizar en la presente invención se explican con más detalle en el documento WO 99/21530, la patente de Estados Unidos N.º 3.929.678, la patente de Estados Unidos N.º 4.565.647, la patente de Estados Unidos N.º 5.456.849, la patente de Estados Unidos N.º 5.720.964, la patente de Estados Unidos N.º 5.858.948 y la patente de Estados Unidos N.º 7.115.550. Otros tensioactivos apropiados se describen en McCutcheon's Emulsifiers and Detergents (North American and International Editions, de Schwartz, Perry y Berch).

65 En un aspecto de la invención, el copolímero acrílico lineal y no reticulado de la invención se utiliza en cualquier cantidad que sea suficiente para aumentar la CMC de una composición que contiene tensioactivo en comparación con una composición de tensioactivo comparable que esté libre del copolímero acrílico lineal no reticulado. En otro aspecto de la invención, el copolímero acrílico lineal no reticulado se utiliza en cualquier cantidad eficaz para mitigar la irritación ocular y/o dérmica normalmente asociada con las composiciones de tensioactivo. El valor de CMC de

una composición que contiene tensioactivo se puede determinar fácilmente como se divulga en la Solicitud de Patente Internacional N.º WO 2005/023870 y las patentes de Estados Unidos Nos. 7.084.104 y 7.098.180, así como también se ejemplifica en los ejemplos siguientes.

5 La irritación provocada por una composición que contiene tensioactivo se puede medir por medio del Ensayo de Permeabilidad Trans-Epitelial (TEP) como se explica en el Protocolo Invitox N.º 86 (Mayo 1994). Como se divulga en el documento WO 2005/023870, comentado anteriormente, los valores de Permeabilidad Trans-Epitelial (TEP) tienen una correlación directa con la irritación ocular y/o dérmica asociada a una composición de tensioactivo particular. Los valores elevados de TEP son indicativos de composiciones más suaves en comparación con las  
10 composiciones que tienen valores de TEP más bajos.

En otro aspecto de la invención, la cantidad de copolímero acrílico lineal y no reticulado utilizado en las composiciones que contienen tensioactivo, tal como, por ejemplo, composiciones limpiadoras para higiene personal, higiene animal y mascotas, higiene doméstica y composiciones limpiadoras industriales e institucionales puede  
15 variar de un 0 % en peso a un 20 % en peso, basado en el peso total de la composición que contiene tensioactivo. En otro aspecto, la cantidad de mitigador de copolímero varía de un 0,01 % en peso a un 10 % en peso, de un 0,01 % en peso a un 9 % en peso en otro aspecto, y de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 8 % en peso en otro aspecto (todos los porcentajes basados en el peso total de la composición que contiene tensioactivo).

20 En un aspecto, el(los) tensioactivo(s) utilizado(s) en la composición que contiene tensioactivo se puede(n) emplear en cantidades normalmente utilizadas en las composiciones limpiadoras para higiene personal, animal y de mascotas, higiene doméstica y composiciones limpiadoras industriales e institucionales. En otro aspecto, la cantidad de tensioactivo(s) puede variar de un 0,1 % en peso a un 50 % en peso, basado en el peso total de la composición que contiene tensioactivo. En otro aspecto, la cantidad de tensioactivo(s) varía de un 0,5 % en peso a un 45 % en peso, de un 1 % en peso a un 15 % en peso en otro aspecto, y de un 3 % en peso a un 8 % en peso (todos los porcentajes basados en el peso de la composición total que contiene tensioactivo). Una ventaja de utilizar los polímeros que mitigan la irritación de la invención es que los polímeros permiten el empleo de cantidades mayores de tensioactivo en las composiciones limpiadoras, lo cual a su vez mejora las propiedades deterativas de dichas  
25 composiciones, sin afectar negativamente al perfil de reología. Por consiguiente, se pueden emplear cantidades mayores de tensioactivo que las utilizadas normalmente con anterioridad.

Se utiliza agua como diluyente en las composiciones de tensioactivo mitigadas de la invención. En un aspecto, la cantidad de agua puede variar de un 5 % en peso a un 95 % en peso del peso de la composición total que contiene tensioactivo. En otro aspecto, la cantidad de agua puede variar de un 10 % en peso a un 90 % en peso, de un 20 % en peso a un 80 % en peso en otro aspecto, y de un 30 % en peso a un 75 % en peso en otro aspecto, basado en el peso total de la composición que contiene tensioactivo.

Las composiciones de tensioactivo de la invención pueden contener uno o más de una amplia variedad de componentes bien conocidos por los expertos en la materia, tal como quelantes, acondicionadores y humectantes capilares y cutáneos, lubricantes, agentes de barrera frente a la humedad/emolientes, opacificantes, conservantes, adyuvantes de dispersión, polímeros acondicionadores, vitaminas, agentes de ajuste de viscosidad, modificadores de viscosidad/emulsionantes, perlas suspendidas, enzimas, aglutinantes/electrolitos, tampones, hidrotropos (por ejemplo, etanol, xilen sulfonato de sodio y cumen sulfonato de sodio), sustancias inorgánicas (por ejemplo, arcilla, bentonita y caolín), agentes de liberación de suciedad, aditivos de color así como también numerosos otros componentes opcionales para mejorar y mantener las propiedades de las composiciones para higiene personal. Dichos componentes también se describen con detalle en fuentes bien conocidas tales como Mitchell C. Schlossman, *The Chemistry and Manufacture of Cosmetics*, Volúmenes I y II, Allured Publishing Corporation, 2000.

50 Los quelantes apropiados incluyen EDTA (ácido etilen diamino tetracético) y sus sales tales como EDTA de disodio, ácido cítrico y sus sales, ciclodextrinas y sus mezclas. Dichos quelantes apropiados normalmente comprenden de un 0,001 % en peso a un 3 % en peso en un aspecto, de un 0,01 % en peso a un 2 % en peso en otro aspecto y de un 0,01 % en peso a un 1 % en peso en otro aspecto de la invención, basado en el peso total de la composición que contiene tensioactivo.

55 Los acondicionadores humectantes capilares y/o cutáneos apropiados incluyen alantoína; ácido pirrolidincarboxílico y sus sales; ácido hialurónico y sus sales; ácido sórbico y sus sales; urea; lisina, arginina, cistina, guanidina y otros amino ácidos; alcoholes polihidroxi tales como glicerina, propilen glicol, hexilen glicol, hexanotriol, etoxidiglicol, dimeticona copoliol y sorbitol y sus ésteres; polietilen glicol; ácido glicólico y sales de glicolato (por ejemplo, amonio y alquil amonio cuaternario); ácido láctico y sales de lactato (por ejemplo, amonio y alquil amonio cuaternario); azúcares y almidones; derivados de azúcar y almidón (por ejemplo, glucosa alcoxilada); D-pantenol; lactamido monoetanolamina; acetamido monoetanolamina y sus mezclas. Los humectantes preferidos incluyen los dioles C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> y trioles, tales como glicerina, propilen glicol, hexilen glicol, hexanotriol y sus mezclas. Dichos humectantes apropiados comprenden normalmente de aproximadamente un 1 % en peso a un 10 % en peso en un aspecto, de aproximadamente 2 % en peso a un 8 % en peso en otro aspecto y de un 3 % en peso a un 5 % en peso en otro aspecto de la invención, basado en el peso total de la composición que contiene tensioactivo.

Los lubricantes apropiados incluyen siliconas volátiles, tales como polidimetilsiloxano lineales o cíclicos. El número de átomos de silicio en las siliconas cíclicas preferentemente es de aproximadamente 3 a aproximadamente 7 y más preferentemente 4 o 5. Las siliconas volátiles a modo de ejemplo, tanto cíclicas como lineales, están disponibles en Dow Corning Corporation como fluidos Dow Corning 344, 345 y 200. Las siliconas volátiles lineales normalmente tienen viscosidades de menos de aproximadamente 5 cP a 25 °C, mientras que las siliconas volátiles cíclicas normalmente tienen viscosidades menores de aproximadamente 10 cP a 25 °C. "Volátil" significa que la silicona tiene una presión de vapor medible. Una descripción de las siliconas volátiles se pueden encontrar en Todd y Byers, "Volatile Silicone Fluids for Cosmetics", Cosmetics and Toiletries, Vol. 91, Enero 1976, pp. 27-32. Otros lubricantes apropiados incluyen gomas de polidimetilsiloxano, aminosiliconas, fenilsiliconas, polidimetil siloxano, polidietilsiloxano, polimetilfenilsiloxano, gomas de polidimetilsiloxano, gomas de polifenil metil siloxano, amodimeticona, trimetilsiloxiamodimeticona y gomas de difenil-dimetil-polisiloxano. Las mezclas de lubricantes también se pueden usar. Dichos lubricantes apropiados normalmente comprenden de un 0,10 % en peso a un 15 % en peso en un aspecto, de un 0,1 % en peso a un 10 % en peso en otro aspecto y de un 0,5 % en peso a un 5 % en peso en otro aspecto de la invención, basado en el peso total de la composición que contiene tensioactivo.

Las barreras frente a humedad apropiadas y o emolientes incluyen aceite mineral; ácido esteárico; alcoholes grasos tales como alcohol cetílico, alcohol cetearílico, alcohol miristílico, alcohol behenílico y alcohol laurílico; acetato de cetilo en alcohol de lanolina acetilado, benzoato de isoestearilo, maleato de dicaprililo, triglicérico caprílico y cáprico; petrolato, lanolina, manteca de coco, manteca de karité, cera de abeja y sus ésteres; ésteres de alcohol graso etoxilado tales como cetear-20, olet-5 y cete-5; aceite de aguacate o glicéridos; aceite de sésamo o glicéridos; aceite de cártamo o glicéridos; aceites de semillas botánicas; aceites de silicona volátiles; emolientes no volátiles y sus mezclas. Los emolientes no volátiles apropiados incluyen ésteres de alcohol graso y ácido graso, hidrocarburos altamente ramificados y sus mezclas. Dichos ésteres de alcohol graso y ácido graso incluyen oleato de decilo, estearato de butilo, miristato de miristilo, estearoilestearato de octildecilo, octilhidroxiestearato, adipato de diisopropilo, miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, palmitato de etilo y hexilo, neopentanoato de isodecilo, benzoato de alcohol C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub>, maleato de dietilo y hexilo, éter de butilo PPG-14 y propionato de éter de miristilo PPG-2, octanoato de cetearilo y sus mezclas. Los hidrocarburos altamente ramificados apropiados incluyen isohexadecano y sus mezclas. Las barreras frente a humedad apropiadas y/o emolientes, solos o en combinación, normalmente comprenden de aproximadamente un 1 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso en un aspecto, de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 15 % en peso en otro aspecto, y de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 10 % en peso en otro aspecto de la invención, basado en el peso total de la composición que contiene tensioactivo.

Los opacificantes apropiados incluyen ésteres de ácido graso de glicol; ésteres de ácido graso alcoxilado; opacificantes poliméricos, alcoholes de ácido graso; ácidos grasos hidrogenados, ceras y aceites; caolín; silicato de magnesio; dióxido de titanio; sílice y sus mezclas. Dichos opacificantes apropiados normalmente comprenden de un 0,1 % en peso a un 8 % en peso en un aspecto, de un 0,5 % en peso a un 6 % en peso en otro aspecto y de un 1 % en peso a un 5 % en peso en otro aspecto de la invención, basado en el peso total de la composición que contiene tensioactivo.

Los conservantes apropiados incluyen polimetoxi oxazolidina bicíclica, metilparabeno, propilparabeno, etilparabeno, butilparabeno, ácido benzóico y las sales de ácido benzóico, beciltriazol, DMDM hidantoína (también conocida como 1,3-dimetil-5,5-dimetil hidantoína), imidazolidinil urea, fenoxietanol, fenoxietilparabeno, metilisotiazolinona, metilcloroisotiazolinona, benzoisotiazolinona, triclosano, ácido sórbico, cuaternium-15, sales de ácido salicílico y sus mezclas. Dichos conservantes apropiados normalmente comprenden de un 0,01 % en peso a un 1,5 % en peso en un aspecto, de un 0,1 % en peso a un 1 % en peso en otro aspecto y de un 0,3 % en peso a un 1 % en peso en otro aspecto, basado en el peso total de la composición que contiene tensioactivo.

Los adyuvantes de dispersión apropiados incluyen hidroxipropil metilcelulosa, materiales celulósicos hidrofóbicamente modificados, goma de xantano, goma casia, goma guar, goma de algarrobo, copolioles de dimeticona de varios grados de alcoxilación, nitruro de boro, talco y sus mezclas. Dichos adyuvantes de dispersión apropiados normalmente contienen de un 0,01 % en peso a un 5 % en peso en un aspecto, de un 0,1 % en peso a un 3 % en peso en otro aspecto y de un 0,1 % en peso a un 2,0 % en peso en otro aspecto de la invención, basado en el peso total de la composición que contiene tensioactivo.

Los polímeros acondicionadores apropiados incluyen poligalactomananos cuaternizados tales como goma guar catiónica, goma casia catiónica, goma de algarrobo catiónica, materiales celulósicos cuaternizados, policuaternium 4, policuaternium 7, policuaternium 10, policuaternium 11, policuaternium 39, policuaternium 44 y sus mezclas. Dichos agentes acondicionadores apropiados normalmente comprenden de un 0,01 % en peso a un 3 % en peso en un aspecto, de un 0,1 % en peso a un 2 % en peso en otro aspecto y de un 0,1 % en peso a un 1 % en peso en otro aspecto de la invención, basado en el peso total de la composición que contiene tensioactivo.

Las vitaminas apropiadas incluyen vitamina A, vitamina B, biotina, ácido pantoténico, vitamina C, vitamina D, vitamina E, acetato de tocoferol, palmitato de retinilo, ascorbil fosfato de magnesio y sus derivados y sus mezclas.

Los agentes de ajuste de viscosidad apropiados incluyen alcohol isopropílico, etanol, sorbitol, propilen glicol, dietilen

glicol, trietilen glicol, éter dimetílico, butilen glicol y sus mezclas. Dichos agentes de ajuste de viscosidad apropiados normalmente comprenden de un 0,1 % en peso a un 60 % en peso en un aspecto, de un 1 % en peso a un 40 % en peso en otro aspecto y de un 5 % en peso a un 20 % en peso en otro aspecto de la invención, basado en el peso total de las composiciones que contienen tensioactivo.

5 Los emulsionantes/modificadores de viscosidad apropiados incluyen polímeros naturales, semisintéticos y sintéticos. Los ejemplos de polímeros naturales y naturales modificados incluyen gomas de xantano, materiales celulósicos, materiales celulósicos modificados, almidones y polisacáridos. Los ejemplos de polímeros sintéticos incluyen poliacrilatos reticulados, copolímeros de acrilato en emulsión hinchable de álcali, copolímeros hinchables en álcali hidrofólicamente modificados y poliuretanos no iónicos hidrofólicamente modificados. También se pueden usar las mezclas. Dichos emulsionantes/modificadores de viscosidad apropiados, solos o en combinación, normalmente comprenden de aproximadamente un 0,1 % en peso a un 5 % en peso en un aspecto, de un 0,3 % en peso a un 3 % en peso en otro aspecto, y de un 0,5 % en peso a un 2 % en peso en otro aspecto de la invención, basado en el peso total de las composiciones que contienen tensioactivo.

15 Cuando se usa junto con un agente de suspensión, la composición que contiene tensioactivo puede contener de un 0,1 % en peso a un 10 % en peso, basado en el peso total de la composición de un componente cosmético de perlas suspendido en la composición. Las perlas cosméticas se pueden incluir por aspecto estético o pueden funcionar como micro- y macroencapsulantes en el suministro de los agentes beneficiosos a la piel. Los componentes de perlas a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, microesponjas, perlas de gelatina; perlas de alginato; perlas de poliestireno expandido; perlas de yoyoba; perlas de polietileno; perlas cosméticas Unispheres® (Induchem), tales como por ejemplo, designaciones de producto YE-501 y UEA-509; vitamina E Lipopearls™ encapsulada en perlas de gelatina (Lipo Technologies Inc.); y Confetti™ (United Guardian Company). Un agente de suspensión apropiado incluye un modificador de reología de copolímero acrílico reticulado tal como Carbopol® Aqua SF-1 disponible en Noveon Consumer Specialties of Lubrizol Advanced Materials, Inc. Dichos modificadores de reología pueden emplearse en un intervalo de un 1,5 % en peso a un 5 % en peso (sólidos poliméricos) basado en el peso de la composición que contiene tensioactivo.

30 Se pueden usar otros componentes opcionales con el fin de mantener y mejorar las propiedades de las composiciones para higiene personal. Dichos componentes opcionales incluyen diversos disolventes, propulsores, adyuvantes de formación de peine, agentes de formación de perlas, extractos botánicos, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes anticorrosión, agentes apropiados para la estética del producto, tales como fragancias, perfumes, pigmentos, tintes y colorantes.

35 Mientras que los intervalos de peso molecular solapantes para los diversos componentes e ingredientes que pueden estar presentes en las composiciones que contienen tensioactivo de la invención se han expresado para realizaciones seleccionadas y aspectos de la invención, debería resultar evidente que la cantidad específica de cada componente en la composición que contiene tensioactivo se selecciona a partir del intervalo divulgado, de forma que la cantidad de cada componente se ajusta de tal forma que la suma de todos los componentes en la composición sea igual a un 100 % en peso. Las cantidades empleadas varían con el fin y carácter del producto deseado y se pueden determinar fácilmente por parte del experto en las materias de formulación y a partir de la bibliografía.

45 También se reconoce que la elección y cantidad de los ingredientes de las composiciones que contienen tensioactivo, incluyendo los mitigadores poliméricos de la invención, varía dependiendo del producto deseado y su función, como se conoce bien por los expertos en las materias de formulación. Un listado amplio de sustancias y sus funciones convencionales y categorías de producto aparece en INCI Dictionary, generalmente, y en el Vol. 2, Secciones 4 y 5 de Seventh Edition, en particular.

50 Los siguientes ejemplos describen y demuestran realizaciones dentro del alcance de la presente invención. Estos ejemplos se presentan únicamente con fines de ilustración, y no se han de interpretar como limitaciones de la presente invención, ya que muchas variaciones son posibles sin apartarse de su espíritu y alcance. A menos que se especifique lo contrario, los porcentajes en peso (% en peso) se proporcionan en porcentaje en peso basado en el peso de la composición total.

## 55 Descripción de métodos

### Turbidez

60 Cuando se presenta, la turbidez de una composición que contiene tensioactivo se determinó en Unidades de Turbidez de Nefelometría (UTN) empleando un medidor de turbidez nefelométrico (Mirco 100 Turbidimeter, HF Scientific, Inc.) con agua destilada (UTN = 0) como patrón. Se llenan viales con tapa a rosca de seis dram (70 mm x 25 mm) casi hasta la parte superior con muestra de ensayo y se centrifuga a 100 rpm hasta retirar las burbujas. Tras la centrifugación se introduce un papel tisú en cada vial de muestra para retirar por empapamiento cualesquiera máculas antes de la colocación en el medidor de turbidez. Se coloca la muestra en el medidor de turbidez y se toma la lectura. Una vez que se estabiliza la lectura se registra el valor de UTN. Se gira el vial un cuarto de posición y se toma y registra otra lectura. Esto se repite hasta disponer de cuatro lecturas. Se presenta la más baja de las cuatro

lecturas como el valor de turbidez. Las composiciones que tuvieron un valor UTN de aproximadamente 90 o más se consideraron turbias.

### Viscosidad

5 Método de husillo rotatorio de Brookfield: Se mide la viscosidad de cada composición que contiene polímero como mPa·s, empleando un viscosímetro de husillo rotatorio de Brookfield, Modelo RVT (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) a aproximadamente 20 revoluciones por minuto (rpm), a temperatura ambiente de aproximadamente 20 a 25 °C (en lo sucesivo denominada viscosidad). Los tamaños de husillo apropiados se explican en los ejemplos.

15 Método de Brookfield Helipath™: las mediciones de viscosidad precisas de materiales altamente viscosos son difíciles de obtener con viscosímetros rotacionales ya que el husillo rotatorio crea un espacio vacío o canal en la sustancia objeto de evaluación, lo cual imposibilita la obtención de las lecturas de viscosidad. El Brookfield Helipath™ Stand (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) dotado con viscosímetro Brookfield RVT equipado con un husillo de barra en forma de T sube o baja lentamente el viscosímetro RVT de forma que el husillo rotatorio con barra en forma T (@ 5 rpm) corta una trayectoria helicoidal a través de la muestra de ensayo. El husillo siempre está en contacto con la muestra de ensayo eliminando cualquier creación de espacio hueco o formación de canal. La viscosidad se mide tras permitir el curado de la composición durante al menos 24 horas a temperatura ambiente.

### Límite de elasticidad

25 El Límite de Elasticidad, también denominado Límite Elástico, se define como la resistencia inicial a fluir bajo tensión. Se mide por medio del Método de Extrapolación del Límite de Elasticidad de Brookfield (BYV) usando un viscosímetro de Brookfield (Modelo RVT). El viscosímetro de Brookfield se usa para medir el momento de torsión necesario para hacer rotar un husillo a través de una muestra líquida a velocidades de 0,5 a 100 rpm. La multiplicación de la lectura del momento de torsión por la constante apropiada por el husillo y la velocidad proporciona la viscosidad aparente. El Límite de Elasticidad es una extrapolación de los valores medidos hasta una tasa de cizalla de cero. El BYV se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$BYV, \text{ dina/cm}^2 = (\eta_{\alpha 1} - \eta_{\alpha 2}) / 100$$

35 donde  $\eta_{\alpha 1}$  y  $\eta_{\alpha 2}$  = viscosidades aparentes obtenidas a dos velocidades de husillo diferentes (0,5 rpm y 1,0 rpm, respectivamente). Estas técnicas y la utilidad de la medición del Límite de Elasticidad se explican en la Hoja de Datos Técnicos Número 244 (Revisión: 5/98) de Noveon Consumer Specialties of Lubrizol Advanced Materials, Inc. Los valores bajos de límite de elasticidad (< 50 dinas/cm<sup>2</sup>) son indicativos de la suavidad y las propiedades de flujo de tipo newtoniano.

### Protocolo de concentración crítica de micela

40 La CMC de una solución acuosa de muestra de ensayo se determina midiendo la tensión superficial de la muestra a temperatura ambiente en un intervalo de concentraciones de tensioactivo progresivamente creciente (Ensayo Tensiométrico de Valoración Progresiva). La muestra de ensayo se dosifica secuencialmente con una solución de dosificación de tensioactivo usando el tensiómetro automático Krüss K12 (Krüss USA, Matthews, N.C.) integrado con un medidor de dosificación automatizado 665 Dosimat y un ordenador personal cargado con soporte lógico de análisis y medición LabDesk™ (versión 3.0 con programa de adición CMC). El ensayo se lleva a cabo por medio del método de placa Wihelmy (Holmberg, K.; Jonsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, Wiley & Sons, p. 347) usando una placa de platino (19,9 mm de anchura x 10 mm de altura x 0,2 mm de grosor) y un recipiente para muestra de vidrio SV20 (66,5 mm de diámetro x 35,0 mm de altura; volumen = 121,563 ml).

55 Se prepara una solución de muestra de ensayo de 100 g pesando una cantidad igual a 500 mg (sólidos poliméricos) del mitigador copolimérico acrílico lineal y no reticulado de la invención en el interior de un recipiente apropiado. Se añade agua de calidad de HPLC (EMD Chemicals Inc. NJ) al mitigador copolimérico en una cantidad suficiente para llevar el peso de la solución hasta 100 g. La muestra de ensayo se puede someter a ensayo en el estado no neutralizado o se puede neutralizar hasta un valor de pH deseado o grado de neutralización dependiendo de los parámetros de ensayo.

60 La solución de dosificación de tensioactivo se prepara por medio de suministro de una cantidad suficiente del tensioactivo en agua de calidad de HPLC para obtener una concentración de reserva de 5750 mg/l de activos de tensioactivo en el agua de calidad de HPLC. La línea de suministro del dosímetro se coloca en el interior de la solución de dosificación.

65 Se miden cincuenta ml de la muestra de ensayo en el interior del recipiente de muestra equipado con una barra agitadora magnética y se coloca en una plataforma de tensiómetro para la dosificación del tensioactivo y el análisis de tensión superficial. Cuarenta y dos dosificaciones de tensioactivos secuenciales de concentración creciente se

miden en el interior de la muestra de ensayo, aumentando la concentración de tensioactivo de 0 mg/l en la dosis inicial hasta aproximadamente 3255 mg/l tras la dosis final. Tras cada dosis medida, la tensión superficial de la solución de ensayo se mide con un tensiómetro. Tras cada ciclo de dosificación la solución se agita durante al menos 3 minutos antes de tomar la medición de tensión superficial. A partir de los datos generados, se crea un diagrama de tensión superficial medida frente a concentración, lo cual proporciona un perfil de tensión superficial de la muestra de ensayo a unas concentraciones específicas de tensioactivo. La curva que se produce exhibe una ruptura aguda en un punto particular por debajo del cual la tensión superficial no se ve afectada significativamente por la concentración de tensioactivo. La concentración de tensioactivo en este punto de ruptura corresponde a la CMC. El punto aproximado de CMC se ubica en la intersección de las líneas rectas extraídas a través de los puntos de datos obtenidos para la parte del diagrama que depende de la concentración y a través de los puntos de datos obtenidos para la sección del diagrama independiente de la concentración.

#### Determinación del peso molecular

El valor medio en número ( $M_n$ ) de las muestras poliméricas se determina por medio del método de GPC usando un instrumento de GPC de temperatura elevada PL-220 fabricado por Polymer Laboratories. El instrumento está integrado con un ordenador Compaq Dell OptiPlex GX270 con soporte lógico Waters Empower Pro LC/GPC. Aproximadamente 0,02 g de muestra polimérica se disuelven en 5 ml de dimetil actamida (DMAc), que contienen 250 ppm de BHT y 0,05 molar de  $\text{NaNO}_3$ . Se agita suavemente la solución de muestra de ensayo durante aproximadamente dos horas y se filtra con un filtro de disco desechable de PTFE DE 0,45  $\mu\text{m}$ . Las condiciones cromatográficas son:

|                        |  |
|------------------------|--|
| Fase móvil:            | DMAc, con 250 ppm de BHT y 0,05 m de $\text{NaNO}_3$ ,<br>70 °C, 1,0 ml/min. |
| Tamaño de muestra:     | 100 $\mu\text{l}$  |
| Conjunto de columna:   | PLgel (Guard + 2 x Mixed-B), todo 10 $\mu\text{m}$ , en serie                |
| Detector:              | Detector de Índice de Refracción   |
| Patrón de calibración: | PMMA   |

#### Método de polimerización en emulsión

Un procedimiento general de polimerización en emulsión para la preparación de los copolímeros acrílicos lineales no reticulados de la presente invención se proporciona como se muestra a continuación. Una emulsión monomérica se prepara en un primer reactor equipado con una entrada de nitrógeno y un agitador de mezcla por medio de la combinación de la cantidad deseada de cada monómero con agua que contiene una cantidad emulsionante de un tensioactivo aniónico. Los componentes se mezclan bajo atmósfera de nitrógeno hasta obtener una emulsión. A un segundo reactor equipado con un agitador de mezcla, entrada de nitrógeno y bombas de alimentación se añaden una cantidad deseada de agua y un tensioactivo aniónico adicional. Los contenidos se calientan bajo atmósfera de nitrógeno con agitación de mezcla. Una vez que el segundo reactor alcanza una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 70 a 95 °C, una cantidad deseada de iniciador de radicales libres se inyecta en la solución en el segundo reactor. La emulsión monomérica del primer reactor se mide después en el segundo reactor durante un período que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas a una temperatura de reacción controlada dentro del intervalo de aproximadamente 80 a 90 °C. Tras completar la adición de monómero, una cantidad adicional de iniciador de radicales libres se puede añadir al segundo reactor, si se desea. La mezcla de reacción resultante se mantiene a una temperatura de aproximadamente 85 a 95 °C durante un período de tiempo suficiente para completar la reacción de polimerización, normalmente de aproximadamente 90 minutos. La emulsión polimérica resultante se puede enfriar después y se puede descargar del reactor.

#### Ejemplos 1 a 9

Una mezcla de reacción monomérica se prepara en un primer reactor bajo atmósfera de nitrógeno y se dota de un agitador que rota a aproximadamente 500 rpm. Los monómeros en las cantidades que se explica en la Tabla 1 (% en peso basado en el peso total de monómero) se pesan en el interior del reactor que contiene aproximadamente un 17,5 % en peso de agua desionizada que contiene aproximadamente un 1,0 % en peso de lauril sulfato de sodio acuoso al 30 %. Al segundo reactor, equipado con un agitador de mezcla, entrada de nitrógeno y bombas de alimentación se añaden aproximadamente un 47,0 % en peso de agua desionizada y aproximadamente un 0,1 % en peso de lauril sulfato de sodio acuoso al 30 %. Los contenidos del segundo reactor se calientan con agitación de mezcla a una velocidad de rotación de aproximadamente 350 rpm bajo atmósfera de nitrógeno. Una vez que los contenidos del segundo reactor alcanzaron una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 85 a 88 °C, aproximadamente un 0,6 % en peso de solución de persulfato de amonio al 2,5 % (un iniciador de radicales libres) se inyecta en la solución de tensioactivo caliente formada de este modo en el segundo reactor. La emulsión acuosa de la mezcla monomérica del primer reactor se dosifica gradualmente en el segundo reactor durante un período de aproximadamente 100 a 120 minutos a una temperatura de reacción controlada dentro del intervalo de aproximadamente 85 a 88 °C. Simultáneamente, aproximadamente un 4,5 % en peso de solución de persulfato de amonio al 0,25 % se dosifica en la mezcla de reacción en el segundo reactor durante aproximadamente 120 a 150 minutos y la temperatura de la reacción se mantiene en aproximadamente 90 °C. Una cantidad adicional de iniciador

se puede añadir para completar la polimerización libre de residuos. La emulsión polimérica resultante se enfría hasta temperatura ambiente, se descarga del reactor y se recoge.

**Tabla 1**

| Ejemplo N.º     | EA<br>(% en peso) | MAA<br>(% en peso) | TEGDMA<br>(% en peso) | TMPTA<br>(% en peso) | Copolímero de<br>Acrilato | M <sub>n</sub> |
|-----------------|-------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------|----------------|
| 1 (comparativo) | 22,08             | 7,80               | 0,06                  | 0,06                 | reticulado                | Nota 1         |
| 2               | 15,00             | 15,00              | 0                     | 0                    | lineal                    | 9.221          |
| 3               | 19,95             | 10,05              | 0                     | 0                    | lineal                    | 23.948         |
| 4               | 20,40             | 9,60               | 0                     | 0                    | lineal                    | 27.685         |
| 5               | 21,30             | 8,70               | 0                     | 0                    | lineal                    | 31.620         |
| 6               | 21,90             | 8,10               | 0                     | 0                    | lineal                    | 26.405         |
| 7               | 22,00             | 7,80               | 0                     | 0                    | lineal                    | 19.711         |
| 8               | 24,00             | 6,00               | 0                     | 0                    | lineal                    | 16.609         |

EA = acrilato de etilo  
 MAA = ácido metacrílico  
 TEGDMA = dimetacrilato de trietilenglicol (agente de reticulación)  
 TMPTA = triacrilato de trimetilolpropano (agente de reticulación)  
 Nota 1: el peso molecular no se midió debido a la reticulación, pero se estima que está sustancialmente por encima de 500.000 M<sub>n</sub>.

5

**Ejemplos 9 a 15**

Los valores de viscosidad, límite de elasticidad y turbidez de los polímeros lineales no reticulados de los Ejemplos 2 a 9 se miden y presentan en la Tabla 2. Los mucílago de los polímeros lineales no reticulados se preparan por medio de neutralización de 1, 2, 3 y 5 % en peso (sólidos poliméricos) de cada polímero en agua desionizada con una solución acuosa del 18 % de NaOH a pH de aproximadamente 7.

10

**Tabla 2**

| Ejemplo N.º                                   | 9    | 10  | 11   | 12   | 13   | 14   | 15  |
|---|------|-----|------|------|------|------|-----|
| Polímero de Ejemplo                           | 2    | 3   | 4    | 5    | 6    | 8    | 9   |
| Husillo N.º @ 20 RPM                          | 1    | 1   | 1    | 1    | 1    | 1    | 1   |
| Viscosidad (mPa·s)(mucílago de un 1 %)        | 23   | 36  | 24   | 25   | 20   | 16   | 14  |
| Límite de Elasticidad (dina/cm <sup>2</sup> ) | 0    | 0   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   |
| UTN   | 6,1  | 4,7 | 5,7  | 3,6  | 1,1  | 2,9  | 1,5 |
| Husillo N.º @ 20 RPM                          | 1    | 1   | 1    | 1    | 1    | 1    | 1   |
| Viscosidad (mPa·s)(mucílago de un 2 %)        | 28   | 58  | 32   | 32   | 25   | 18   | 16  |
| Límite de Elasticidad (dina/cm <sup>2</sup> ) | 0    | 0   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   |
| UTN   | 13,3 | 8,1 | 8,6  | 3,7  | 1,9  | 3,8  | 3,1 |
| Husillo N.º @ 20 RPM                          | 1    | 1   | 1    | 1    | 1    | 1    | 1   |
| Viscosidad (mPa·s)(mucílago de un 3 %)        | 34   | 90  | 39   | 43   | 40   | 22   | 18  |
| Límite de Elasticidad (dina/cm <sup>2</sup> ) | 0    | 0   | 0    | 0    | 0    | 0    | 0   |
| UTN   | 24,9 | 7,3 | 8,5  | 2,3  | 0,8  | 3,5  | 3,6 |
| Husillo N.º @ 20 RPM                          | -    | -   | 1    | 1    | 1    | 1    | -   |
| Viscosidad (mPa·s)(mucílago de un 5 %)        | -    | -   | 61   | 87   | 122  | 34   | -   |
| Límite de Elasticidad (dina/cm <sup>2</sup> ) | -    | -   | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | -   |
| UTN   | -    | -   | 11,5 | 2,9  | 1,1  | 2,1  | -   |

15

Los aumentos de límite de elasticidad de cero y menores exhibidos por los polímeros lineales no reticulados de la invención a lo largo de los intervalos de viscosidad creciente son indicativos de propiedades reológicas newtonianas. Los datos indican que las propiedades reológicas (por ejemplo, la viscosidad y los límites de elasticidad) no aumentan significativamente a medida que aumenta la concentración de mucílago del polímero.

20

**Ejemplos 16 a 18 (comparativos)**

Los valores de viscosidad, límite de elasticidad y turbidez para el polímero lineal no reticulado del Ejemplo 1 y dos copolímeros que contiene acrílico reticulados comercialmente disponibles comercializados como Carbopol® Aqua SF-1 y Carbopol® ETD 2000. Los mucílago de los polímeros reticulados se preparan como en los Ejemplos 9 y 15. La naturaleza altamente viscosa de los mucílago preparados a partir de Carbopol ETD 2020 evitó el contacto estrecho del mucílago con la sonda de medición de pH. Por consiguiente, los mucílago de ETD 2020 no se neutralizan a un punto de pH deseado sino a un intervalo de pH objetivo de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 7,5. Las propiedades reológicas medidas de cada polímero se explican en la Tabla 3.

**Tabla 3**

| Ejemplo N.º   | 16 (comparativo)  | 17 (comparativo)       | 18 (comparativo)      |
|---|-------------------|------------------------|-----------------------|
| Polímero de Ejemplo   | Polímero de Ej. 1 | Aqua SF-1 <sup>1</sup> | ETD 2020 <sup>2</sup> |
| Husillo N.º @ 20 RPM  | 3                 | 4                      | 7                     |
| Viscosidad (mPa·s)(mucílago de un 1 %)  | 2.050             | 3.300                  | 65.000                |
| Límite de Elasticidad (dina/cm <sup>2</sup> )   | 146               | 238                    | 5.360                 |
| UTN   | 8,3               | 15,7                   |                       |
| Husillo N.º @ 20 RPM  | 4                 | 4                      | 7                     |
| Viscosidad (mPa·s)(mucílago de un 2 %)  | 4.120             | 6.250                  | 155.000               |
| Límite de Elasticidad (dina/cm <sup>2</sup> )   | 226               | 455                    | 7.000                 |
| UTN   | 3,7               | 7,5                    |                       |
| Husillo N.º @ 20 RPM  | 4                 | 4                      | -                     |
| Viscosidad (mPa·s)(mucílago de un 3 %)  | 6.600             | 9.100                  | Nota 1                |
| Límite de Elasticidad (dina/cm <sup>2</sup> )   | 484               | 664                    | Nota 1                |
| UTN   | 3,3               | 6,5                    |                       |
| Husillo N.º @ 20 RPM  | 5                 | 5                      |                       |
| Viscosidad (mPa·s)(mucílago de un 5 %)  | 17.500            | 17.500                 | Nota 1                |
| Límite de Elasticidad (dina/cm <sup>2</sup> )   | 1.210             | 1.750                  | Nota 1                |
| UTN   | 4,5               | 9,7                    | Nota 2                |
| <sup>1</sup> Carbopol® Aqua SF-1 = copolímero reticulado de ácido (met)acrílico y acrilato de alquilo C <sub>1</sub> a C <sub>5</sub> (disponible en Noveon Consumer Specialties of Lubrizol Advanced Materials, Inc.)<br><sup>2</sup> Carbopol ETD 2020 = copolímero reticulado de ácido (met)acrílico y acrilato de alquilo C <sub>10</sub> a C <sub>30</sub> (disponible en Noveon Consumer Specialties of Lubrizol Advanced Materials, Inc.)<br>Nota 1: La viscosidad y el límite de elasticidad del mucílago son demasiado elevados para medir en un viscosímetro Brookfield RVT que emplea husillo normalizados debido al fenómeno de formación de canales.<br>Nota 2: Demasiado viscoso para medir UTN |                   |                        |                       |

**Ejemplo 19 (comparativo)**

La viscosidad de mucílago al 1, 2, 3, 4 y 5 % en peso (sólidos poliméricos) de modificador de reología Carbopol® ETD 2020 se determina usando un viscosímetro de Brookfield RVT equipado con Brookfield Helipath™ Stand y un husillo de barra con forma de T (T-7). Las muestras de mucílago se preparan como en el Ejemplo 18. Los resultados de viscosidad se explican en la Tabla 4.

**Tabla 4**

| Mucílago (% en peso)                            | 1       | 2       | 3       | 4         | 5         |
|---|---------|---------|---------|-----------|-----------|
| Viscosidad <sup>1</sup> (dina/cm <sup>2</sup> ) | 264.000 | 530.000 | 956.000 | 1.300.000 | 1.800.000 |
| Momento de torsión (%)                          | 14,2    | 26,8    | 46,8    | 65,8      | 90,5      |
| <sup>1</sup> Método de Brookfield Helipath      |         |         |         |           |           |

Los datos de las Tablas 3 y 4 indican que las propiedades reológicas (por ejemplo, la formación de viscosidad y los límites de elasticidad) de los polímeros reticulados aumentan a medida que aumenta la concentración de mucílago del polímero. Las curvas de viscosidad de los mucílago de polímero a un 1, 2, 3 y 5 % en peso (sólidos poliméricos)

preparados como se explica en los Ejemplos comparativos 16 (reticulado) y 17 (reticulado) y el polímero lineal no reticulado preparado como en el Ejemplo 14 (no reticulado) se muestran en la Figura 1.

**Ejemplo 20**

5 La CMC de dos composiciones de tensioactivo por separado, una que contiene lauret-2 sulfato de sodio (SLES-2) y un polímero lineal no reticulado, y la otra que contiene SLES-2 y un polímero reticulado disponible comercialmente, se determinan por medio de diagrama de los datos tensiométricos generados por medio del tensiómetro automático Krüss K12. Se utiliza la metodología CMC como se describe en el protocolo CMC, exceptuando que la solución de reserva de tensioactivo es 5762 mg/l y las valoraciones se llevan a cabo desde 0 mg/l hasta 3200 mg/l de SLES-2. Las valoraciones se llevan a cabo en muestras múltiples de cada polímero (500 mg/l), donde cada muestra se neutraliza hasta el grado de neutralización (GN) explicado en la tabla inmediatamente siguiente con una solución de NaOH al 18 %. La cantidad de NaOH añadido para un grado de neutralización deseado se basa en el índice de acidez del polímero respectivo. El polímero lineal no reticulado del Ejemplo 7 y el polímero reticulado disponible comercialmente disponible con el nombre comercial de Carbopol® Aqua SF-1 se utilizan en la valoración. Los valores de CMC para cada polímero a los respectivos valores de GN se explican en la Tabla 5.

**Tabla 5**

| GN  | Polímero Lineal <sup>1</sup> /SLES-2 (CMC) | Polímero Reticulado <sup>2</sup> /SLES-2 (CMC) | pH   |
|---|--|--|------|
| SLES-23 control (sin polímero) (sin neutralización) | 45   | 45   | NA   |
| 0 %   | 114  | 108  | 5    |
| 20 %  | 170  | 174  | 6,8  |
| 40 %  | 152  | 167  | 6,67 |
| 60 %  | 60   | 116  | 6,69 |
| 80 %  | 37   | 82   | 7,2  |
| 100 %   | 35   | 72   | 10,8 |
| 200 %   | 27   | 40   | 12,4 |

<sup>1</sup>polímero lineal no reticulado del Ejemplo 7  
<sup>2</sup>Carbopol® Aqua SF-1 = copolímero reticulado de ácido (met)acrílico y acrilato de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>  
<sup>3</sup>Lauret-sulfato de sodio

20 El polímero lineal no reticulado y el polímero reticulado exhiben valores de CMC crecientes cuando se valoran con SLES-2. Como se muestra en la Figura 2, se alcanza una CMC óptima para ambos polímeros a valores de GN relativamente bajos. Este descubrimiento es inesperado debido a que la bibliografía no divulga o sugiere que la CMC de una composición de tensioactivo puede aumentar por medio de atenuación del grado de neutralización de un polímero de base acrílica hidrofóbicamente modificado. Los valores de concentración crítica de micela para ambos polímeros comienzan a disminuir a valor de GN mayores de aproximadamente un 25 %. Se piensa que el fenómeno se debe a la repulsión de la carga negativa mayor de la cadena principal de los polímeros respectivos a medida que aumenta el grado de neutralización. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que la repulsión de micelas es más pronunciada en los polímeros de base acrílica lineales (sin reticulaciones) que en los polímeros de base acrílica reticulados, debido a la estructura reticular fuerte de cadena polimérica con cadena polimérica que se forma por medio de las reticulaciones. A pesar de la disminución de los valores de CMC a grados de neutralización elevados, la CMC todavía es más elevada que la del tensioactivo solo.

**Ejemplo 21**

35 Los valores de CMC de concentraciones crecientes del polímero lineal no reticulado del Ejemplo 7 y el polímero reticulado disponible comercialmente, Carbopol® Aqua SF-2 se obtienen en el tensioactivo no iónico por medio de la representación de los datos tensiométricos generados por el tensiómetro automático Krüss K12. Se utiliza la metodología CMC como se describe en el protocolo CMC, exceptuando que la solución de reserva de tensioactivo es 5752 mg/l y las valoraciones se llevan a cabo desde 0 mg/l hasta 3257 mg/l de tensioactivo. La concentración de las soluciones de ensayo poliméricas varía de 0 mg/l a 1000 mg/l en incrementos de 250 mg/l. El tensioactivo no iónico es un alcohol C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub> lineal etoxilado (aproximadamente 7 unidades de óxido de etileno) disponible como Tomadol® 25-7. Un diagrama comparativo de los valores de CMC obtenidos para ambos polímeros se muestra en la Figura 3. Ambos polímeros muestran un aumento de los valores de CMC a medida que aumenta la concentración de polímero. No obstante, el polímero lineal no reticulado exhibe mayores valores de CMC a concentraciones de polímero idénticas.

**Ejemplos 22 a 24**

50 Las propiedades reológicas (por ejemplo, viscosidad, límite de elasticidad) y turbidez de un polímero lineal no reticulado de la invención y dos copolímeros reticulados comparativos se evalúan por separado formulando los

polímeros en una composición de champú comercialmente disponible. Un champú comercial, Johnson's® Baby Shampoo (Johnson & Johnson Consumer Companies Inc.) (lote N.º 718844), adquirido como al por menor, se somete a evaluación en cuanto a pH, viscosidad, límite de elasticidad y turbidez. Los valores de propiedad reológica se registran como el experimento de control. Tres alícuotas de 94 g del champú comercial se pesan en recipientes de vidrio por separado. En cada uno de los recipientes se añade, con agitación suave, 6 g de las respectivas emulsiones poliméricas explicadas en la tabla siguiente para proporcionar aproximadamente 1,8 gramos de sólidos poliméricos activos en cada muestra. Una solución de NaOH al 18 % se usa para ajustar el valor de pH de cada muestra de ensayo hasta aproximadamente un valor de pH de la muestra de control comercial. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

| Ejemplo N.º                                     | Control      | 22                  | 23                      | 24                      |
|---|--------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|
| Tipo de Polímero                                | Sin polímero | Lineal <sup>1</sup> | Reticulado <sup>2</sup> | Reticulado <sup>3</sup> |
| pH  | 6,5          | 6,5                 | 6,5                     | 6,4                     |
| Viscosidad (mPa·s)                              | 2.480        | 1.450               | 19.000                  | 22.200                  |
| Límite de Elasticidad (dina/cm <sup>2</sup> )   | 4,0          | 3,0                 | 280                     | 350                     |
| 0,5 rpm   | 3.200        | 2.200               | 94.000                  | 116.000                 |
| 1 rpm   | 2.800        | 1.900               | 66.000                  | 81.000                  |
| Turbidez (UTN)                                  | 2,51         | 22,3                | 123                     | 94,7                    |
| <sup>1</sup> Polímero del Ejemplo 7             |              |                     |                         |                         |
| <sup>2</sup> Polímero del Ejemplo comparativo 1 |              |                     |                         |                         |
| <sup>3</sup> Polímero Carbopol® Aqua SF-1       |              |                     |                         |                         |

## Ejemplos 25 a 26

Si siguiendo el procedimiento que se explica en los Ejemplos 22 a 24, las propiedades reológicas (por ejemplo, viscosidad y límite de elasticidad) y turbidez del polímero lineal no reticulado de la invención y un polímero reticulado comparativo se someten a evaluación formulando por separado los polímeros para dar lugar a un champú basado en SLES-2 comercialmente disponible, Johnson's® Head-to-Toe® Baby Wash (Johnson & Johnson Consumer Companies Inc.) (lote N.º 720842) adquirido al por menor. Los resultados se explican en la Tabla 7.

Tabla 7

| Ejemplo N.º                                   | Control      | 25                  | 26                      |
|---|--------------|---------------------|-------------------------|
| Tipo de polímero                              | Sin polímero | Lineal <sup>1</sup> | Reticulado <sup>3</sup> |
| pH  | 6,7          | 6,63                | 6,9                     |
| Viscosidad (mPa·s)                            | 1.530        | 7.500               | 54.000                  |
| Límite de elasticidad (dina/cm <sup>2</sup> ) | -4           | 12                  | 520                     |
| 0,5 rpm                                       | 1.200        | 12.000              | 200.000                 |
| 1 rpm   | 1.600        | 10.800              | 148.000                 |
| Turbidez (UTN)                                | 2,53         | 16,3                | Turbio                  |
| <sup>1</sup> Polímero del Ejemplo 7           |              |                     |                         |
| <sup>3</sup> Polímero Carbopol® Aqua SF-1     |              |                     |                         |

Los datos de la Tabla 6 y 7 demuestran que el polímero lineal no reticulado exhibe propiedades de viscosidad muy baja y valores de límite de elasticidad bajos, lo cual es indicativo de las características de flujo suave. El perfil reológico del polímero lineal no reticulado es sustancialmente similar al de la composición de champú comercial. Por otra parte, los polímeros reticulados comparativos exhiben propiedades de viscosidad elevada y valores de límite de elasticidad elevados que afectarían de manera negativa al envasado, manipulación, suministro, aspectos sensoriales (sensación del consumidor) y aplicación del producto.

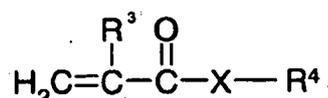
## Ejemplo 27

Las viscosidades del polímero lineal no reticulado del Ejemplo 7 y el polímero reticulado comercialmente disponible, Carbopol® Aqua SF-1, se miden con grados crecientes de neutralización de polímero. Se preparan diversos mucílago de cada polímero (sólidos poliméricos de un 1 % en peso en agua desionizada). Los mucílago de cada polímero se neutralizan hasta un valor de GN de 20, 40, 60, 80 y 100 %. Las muestras de mucílago de cada polímero también se neutralizan hasta un GN de un 150 y un 200 %. Las muestras poliméricas se neutralizan con una solución de NaOH al 18 % (la cantidad de NaOH empleada se calcula sobre la base del índice de acidez del polímero). La viscosidad de cada muestra de mucílago se mide transcurridas 24 horas usando el procedimiento de viscosidad descrito con anterioridad. Los resultados se muestran en la Figura 4.

## REIVINDICACIONES

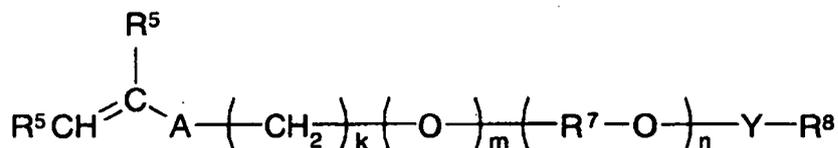
1. Un método para aumentar la concentración crítica de micela de una composición de tensioactivo que comprende un polímero (met)acrílico hidrofólicamente modificado, comprendiendo dicho método neutralizar dicho polímero hasta un grado de neutralización que varía de un 1 a un 75 % basado en el índice de acidez de dicho polímero.
2. Un método de la reivindicación 1, donde dicho grado de neutralización varía de un 5 a un 60 % basado en el índice de acidez de dicho polímero, preferentemente donde dicho grado de neutralización varía de un 15 a un 30 % basado en el índice de acidez de dicho polímero.
3. Un método de la reivindicación 1, donde dicho polímero se polimeriza a partir de una composición monomérica que comprende al menos un monómero que contiene ácido carboxílico monoinsaturado y al menos un comonómero etilénicamente insaturado e hidrofólicamente modificado, preferentemente donde dicho al menos un monómero que contiene ácido carboxílico monoinsaturado está seleccionado entre ácido (met)acrílico, ácido etacrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido aconítico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, semi ésteres de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico esterificado con alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>; y sus mezclas, y donde dicho al menos un comonómero etilénicamente insaturado e hidrofólicamente modificado está seleccionado entre un monómero representado por medio de las fórmulas (I) y (II) y sus combinaciones:

(I)



donde R<sup>3</sup> representa hidrógeno, metilo o etilo; X representa oxígeno o NH; y R<sup>4</sup> representa un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, o arilo; y

(II)



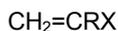
donde, cada R<sup>5</sup> representa independientemente hidrógeno, metilo, -C(O)OH y -C(O)OR<sup>6</sup>; R<sup>6</sup> es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>; A es -CH<sub>2</sub>C(O)O-, -C(O)O-, -O-, -CH<sub>2</sub>O-, -NHC(O)NH-, -C(O)NH-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)O-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)NH- y -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)-, Ar es un arilo divalente; E es H o metilo; z es 0 o 1; k es un número entero dentro del intervalo de 0 a 30, y m es 0 o 1, con la condición de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está dentro del intervalo de 1 a 30, m es 1; (R<sup>7</sup>-O)<sub>n</sub> es un polioxialquileno, que es un homopolímero, un copolímero aleatorio o un copolímero de bloque de unidades de oxialquileno C<sub>2</sub> a C<sub>4</sub>, donde R<sup>7</sup> es -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-, -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>- y n es un número entero dentro del intervalo de 5 a 250, Y es -R<sup>4</sup>O-, -R<sup>4</sup>NH-, -C(O)-, -C(O)NH-, -R<sup>4</sup>NHC(O)NH- o -C(O)NHC(O)-; y R<sup>8</sup> es un alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre un alquilo lineal C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub>, un alquilo ramificado C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub>, un alquilo carbocíclico C<sub>8</sub> a C<sub>40</sub>, un fenilo con sustitución de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub>, un alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> con sustitución de arilo, donde el grupo alquilo R<sup>8</sup> está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados entre un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo y un grupo halógeno; R<sup>8</sup> puede estar seleccionado entre el residuo de un compuesto de hidrocarbilo policíclico tal como, por ejemplo, lanolina o colesterol y residuos de aceites de semillas tales como, por ejemplo, aceite de semilla de ricino hidrogenado.

4. Un método de la reivindicación 3, donde dicho polímero se polimeriza a partir de una composición monomérica que además comprende un monómero seleccionado entre aniónico, catiónico, no iónico, anfótero y sus mezclas.

5. Un método para aumentar la concentración crítica de micela de una composición de tensioactivo que comprende un polímero (met)acrílico lineal e hidrofólicamente modificado, comprendiendo dicho método neutralizar dicho polímero hasta un grado de neutralización que varía de un 1 a un 75 %, basado en el índice de acidez de dicho polímero y donde un 3 % en peso de mucilago de dicho polímero en agua desionizada neutralizado con una solución al 18 % de NaOH hasta un pH de 7 tiene un límite de elasticidad de 0 y una viscosidad Brookfield menor de 1000 mPa·s (Brookfield RVT, 20 rpm, husillo N.º 1) en un intervalo de temperatura de 20 a 25 °C.

6. Un método de la reivindicación 5, donde dicho grado de neutralización varía de un 5 a un 60 % basado en el índice de acidez de dicho polímero, preferentemente donde dicho grado de neutralización varía de un 15 a un 30 % basado en el índice de acidez de dicho polímero.

5 7. Un método de la reivindicación 6, donde dicho polímero lineal se polimeriza a partir de una composición monomérica que comprende al menos un monómero que contiene un ácido carboxílico monoinsaturado y al menos un comonómero etilénicamente insaturado e hidrofóbicamente modificado representado por medio de la fórmula:



10 donde R está seleccionado entre hidrógeno y metilo; X está seleccionado entre  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^1$  o  $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^2$ ;  $\text{R}^1$  está seleccionado entre alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_9$  lineal y ramificado; y  $\text{R}^2$  está seleccionado entre hidrógeno y alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_9$  lineal o ramificado.

15 8. Un método de la reivindicación 7, donde dicho polímero lineal se polimeriza a partir de una composición monomérica que comprende ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico; sus anhídridos; monoésteres de sus alcoholes  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ ; y sus mezclas.

20 9. Un método de la reivindicación 8, donde dicho al menos un comonómero etilénicamente insaturado e hidrofóbicamente modificado está seleccionado entre (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, formiato de vinilo, acetato de vinilo, acetato de 1-metilvinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, pivalato de vinilo, neodecanoato de vinilo y sus mezclas.

25 10. Un método de la reivindicación 9, donde dicho polímero lineal tiene un peso molecular de 100.000  $M_n$  o menos.

30 11. Un método de la reivindicación 7, donde dicho monómero etilénicamente insaturado e hidrofóbicamente modificado está seleccionado entre un (met)acrilato de alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_9$  y donde dicho polímero tiene un peso molecular de 100.000  $M_n$  o menos, medido por medio de GPC calibrada con un patrón de PMMA y una viscosidad Brookfield de 500  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  o menos (Brookfield RVT, 20 rpm, husillo N.º 1) a una concentración de sólidos poliméricos de un 5 % en peso en agua desionizada neutralizado a pH 7 con un solución de NaOH al 18 %.

12. Un método de la reivindicación 5, donde dicho tensioactivo está seleccionado entre tensioactivo(s) aniónico(s), tensioactivo(s) catiónico(s), tensioactivo(s) anfótero(s), tensioactivo(s) no iónico(s) y sus mezclas.

35 13. Un método de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, para aumentar la concentración crítica de micela de una composición detergente para higiene doméstica, higiene de mascotas, higiene de animales, higiene industrial e higiene institucional.

FIGURA 1

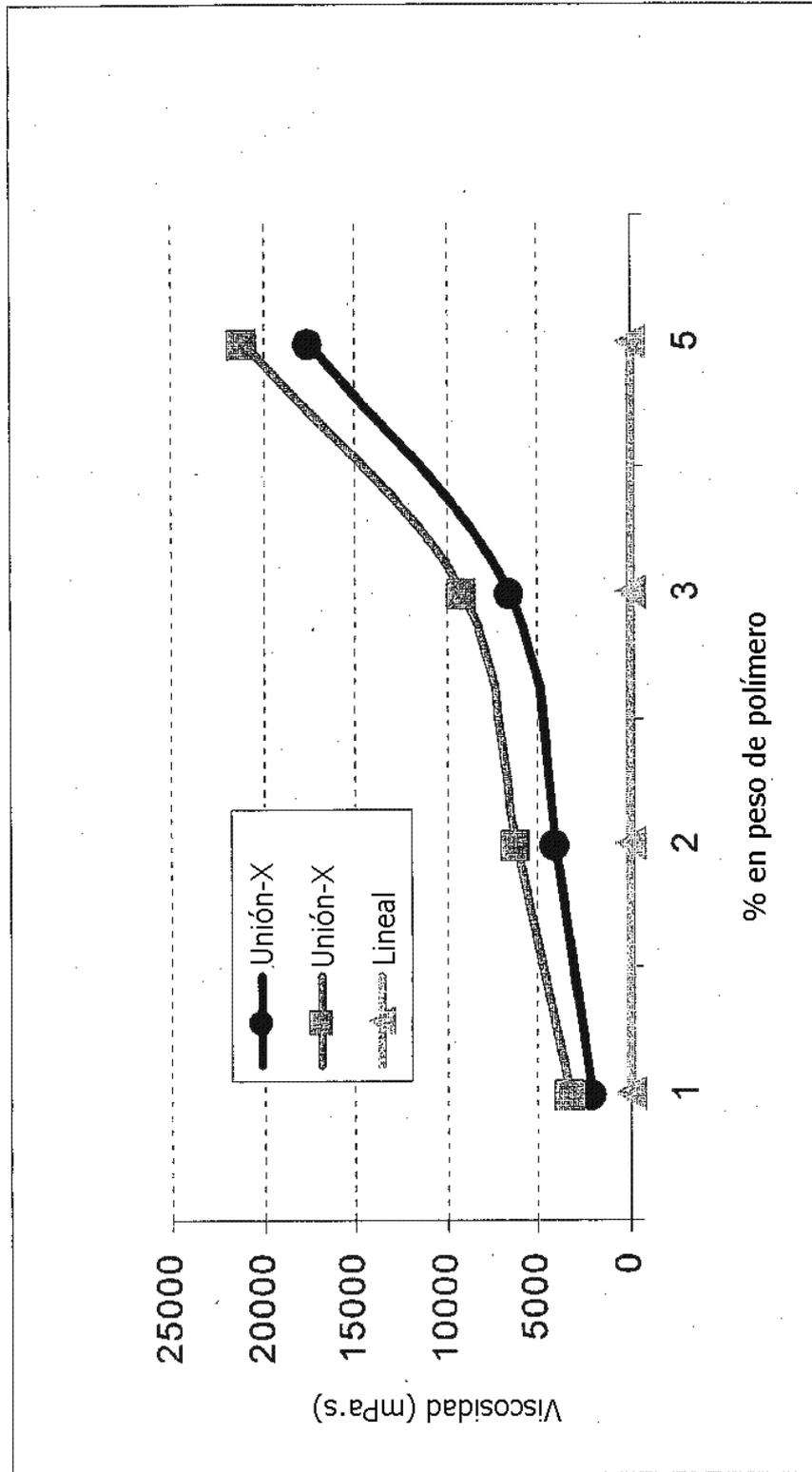


FIGURA 2

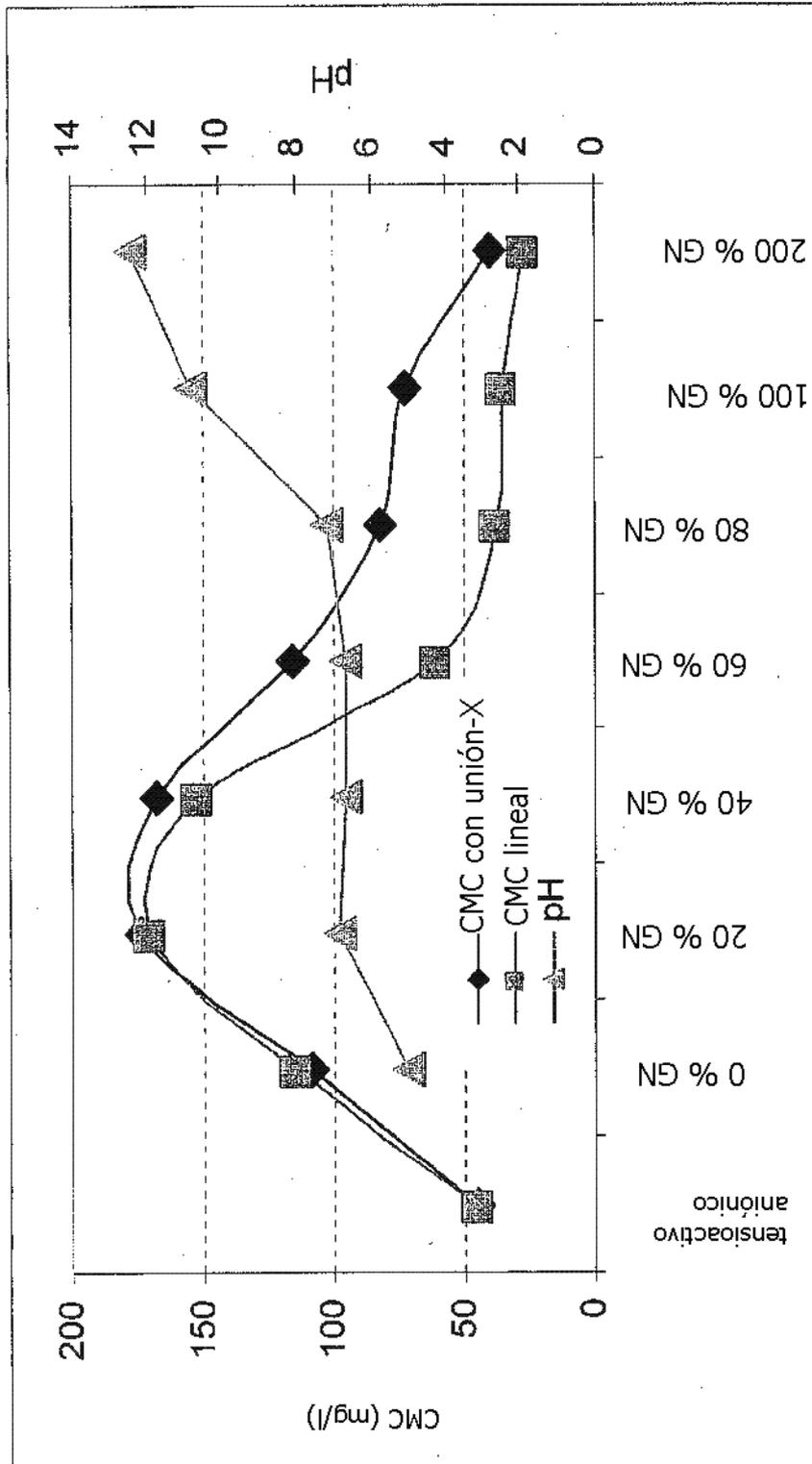


FIGURA 3

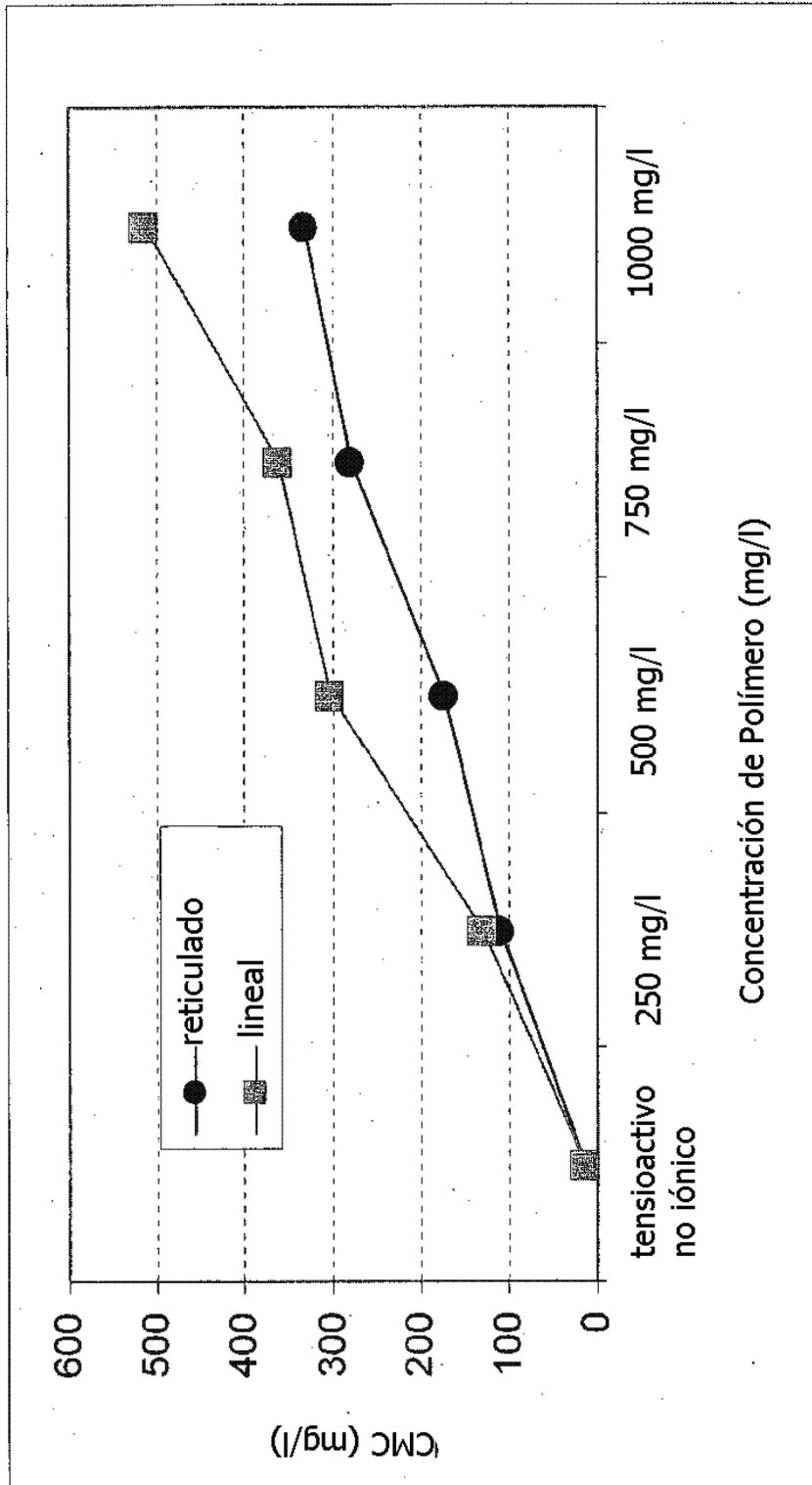


FIGURA 4

