

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 030**

51 Int. Cl.:

C08F 293/00 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C08F 228/02 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2015 PCT/IB2015/050435**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15110956**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2015 E 15708276 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3097130**

54 Título: **Copolímero que comprende unidades de tipo A que proceden de monómeros de ácido carboxílico y unidades de tipo B que proceden de monómeros de ácido sulfónico**

30 Prioridad:

21.01.2014 EP 14305084

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

04.06.2018

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)
25 rue de Clichy
75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**ORIZET, CÉLINE;
WILSON, DAVID JAMES;
CLAVIER, JULIE y
VAN GRAMBEREN, ERIC**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 671 030 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

Copolímero que comprende unidades de tipo A que proceden de monómeros de ácido carboxílico y unidades de tipo B que proceden de monómeros de ácido sulfónico

5 La presente invención se refiere a nuevos copolímeros y a su uso en composiciones de detergente, especialmente para lavado de vajilla automático (ADW) para reducir o eliminar la formación de películas.

10 Las formulaciones de detergente comerciales hacen posible limpiar de forma eficaz superficies industriales, domésticas o comunes. Sin embargo, una desventaja frecuente de las formulaciones de detergente es la formación de películas sobre las superficies limpiadas. Este es el caso, por ejemplo, durante la limpieza de vajillas, especialmente los objetos de cristal, a mano o usando un lavavajillas. Las películas corresponden por lo general a una deposición uniforme sobre toda la superficie limpiada, especialmente la película puede resultar de la formación de un precipitado mineral. Este fenómeno se conoce con el término "formación de película". Además, las sales de carbonato y fosfato que se usan convencionalmente en las composiciones de detergente, o que pueden provenir del suelo, desafortunadamente contribuyen a la formación de películas.

Se han propuesto diversos polímeros dispersantes para limitar los fenómenos de formación de película.

20 La presente invención tiene como objetivo específico proporcionar nuevos agentes para composiciones de detergente que mejoren el efecto antifilmación de película de las composiciones de detergente conocidas.

25 De ese modo, un objetivo de la presente invención es reemplazar la totalidad o parte de los polímeros dispersantes usados en la actualidad en las composiciones de detergente mientras se mantiene o incluso se mejora el efecto antifilmación de película.

30 La presente invención se refiere, de acuerdo con el primero de sus aspectos, a un copolímero que comprende unidades de tipo A que proceden de monómeros de ácido carboxílico y unidades de tipo B que proceden de monómeros de ácido sulfónico, representando dichas unidades de tipo A y B más de un 80 % en moles de los moles totales de unidades en el copolímero, caracterizado por que comprende al menos:

- un primer bloque formado por al menos un 95 % en moles de unidades de tipo A y que tiene un grado de polimerización DP_1 comprendido entre 5 y 150; y
- 35 - un segundo bloque formado por al menos un 95 % en moles de unidades de tipo A y B con una proporción molar de unidades de tipo A con respecto a unidades de tipo B que es mayor o igual que 1, en el que dichas unidades de tipo A y unidades de tipo B están distribuidas estadísticamente, teniendo dicho segundo bloque un grado de polimerización DP_2 tal que $DP_2/DP_1 \geq 1$.

40 En lo sucesivo, el copolímero se indica cómo "copolímero de la invención" o de forma más sencilla "el copolímero".

45 En el contexto de la presente invención, la expresión "unidad que procede de un monómero" indica una unidad que se puede obtener directamente de dicho monómero por polimerización. Por ejemplo, una unidad que procede de un monómero de ácido acrílico indica una unidad de fórmula $-CH_2-CH(COOH)-$ incluso si esta unidad se ha obtenido mediante polimerización de un éster de ácido acrílico, seguido de hidrólisis. De ese modo, la terminología "unidad que procede de un monómero" se refiere únicamente a la composición final del polímero y es independiente del proceso de polimerización que se usa para sintetizar el polímero.

50 Las expresiones "primer bloque" (también denominado "bloque 1") y "segundo bloque" (también denominado "bloque 2") se usan únicamente con el fin de designar cada uno de los bloques; y no implican en modo alguno ningún orden de conexión en el copolímero de la invención, ni en las etapas de su proceso de preparación.

Dichas unidades de tipo A del primer bloque pueden ser idénticas o diferentes a dichas unidades de tipo A incluidas en el segundo bloque.

55 Únicamente con fines de simplificación, las unidades de tipo A en dicho primer bloque se denominarán en lo sucesivo unidades A', y las unidades de tipo A en el segundo bloque se denominarán en lo sucesivo unidades A". De ese modo, las unidades A' y las unidades A" pueden ser unidades de tipo A idénticas o diferentes.

60 Contra todas las expectativas, los inventores han descubierto que de ese modo es posible obtener una composición de detergente que muestra un excelente rendimiento en términos de reducción de los fenómenos de formación de película, mediante el uso de tal copolímero.

65 En particular, como se verá posteriormente, un copolímero de la invención exhibe un efecto antifilmación de película mejor que el proporcionado por los copolímeros estadísticos AA/AMPS, tales como los que se comercializan con el nombre comercial Acusol™ 587.

En el resto del texto, la abreviatura "AA" se refiere a ácido acrílico, "AMPS" a 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato, y "SVS" a vinilsulfonato sódico.

5 De acuerdo con otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a una composición de detergente que comprende al menos un copolímero definido anteriormente.

La presente invención se muestra más particularmente ventajosa con respecto a las composiciones de detergente ADW, en particular composiciones ADW domésticas.

10 La presente invención también se refiere, de acuerdo con otro más de sus aspectos, al uso de al menos un copolímero como se ha definido anteriormente, en una composición de detergente, especialmente una composición de detergente ADW, para prevenir, limitar o eliminar los fenómenos de formación de película.

15 La invención también se refiere a un proceso para prevenir, limitar o eliminar los fenómenos de formación de película debido al lavado, especialmente en ADW, que comprende el uso de una composición de detergente que contiene al menos un copolímero como se ha definido anteriormente.

20 Otras características, ventajas y modos de aplicación del copolímero y la composición de detergente de acuerdo con la invención surgirán con mayor claridad de la lectura de la siguiente descripción y ejemplos.

En el resto del texto, las expresiones "entre ... y ...", "que oscila de ... a ..." y "que varía de ... a ..." son equivalentes y se entiende que significan que los límites están incluidos, a menos que se mencione de otro modo.

COPOLÍMERO DE LA INVENCION

25 Como se ha especificado anteriormente, el copolímero que se usa de acuerdo con la invención está formado por al menos un 80 % en moles de unidades que proceden de monómeros de ácido carboxílico (denominadas "unidades de tipo A" o unidades A' y A") y unidades que proceden de monómeros de ácido sulfónico (denominadas "unidades de tipo B").

30 En particular, dichas unidades de tipo A y de tipo B pueden representar más de un 85 % en moles de los moles totales de unidades en el copolímero, más particularmente más de un 90 % en moles, en particular más de un 95 % en moles.

35 Las unidades monoméricas opcionales distintas de dichas unidades de tipo A y B pueden ser de diversos tipos, por ejemplo unidades de fosf(on)ato, catiónicas, que contienen amina, de óxido de polialquileño, zwitteriónicas, de amido o alcohol, éster de alquilo.

40 De acuerdo con una realización particular, un copolímero de la invención puede consistir únicamente en unidades de tipo A y unidades de tipo B.

Unidades de tipo A

45 De acuerdo con una realización particular de la invención, las unidades de tipo A pueden proceder de monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido bromoacrílico, ácido bromometilacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido beta-metilacrílico, ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido beta-carboxietilacrílico (ácido acrílico oligomerizado comercializado con el nombre comercial Sipomer B-CEA), ácido sórbico, ácido alfa-clorosórbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido p-clorocinámico, ácido beta-estirilacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, ácido vinilbenzoico, ácido penténico, ácido propilacrílico, ácido acetamidoacrílico, ácido maleimidopropilcarboxílico y las mezclas de los mismos.

50 Preferentemente, las unidades de tipo A proceden de monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido bromoacrílico, ácido bromometilacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido beta-metilacrílico, ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido beta-carboxietilacrílico (ácido acrílico oligomerizado comercializado con el nombre comercial Sipomer B-CEA), ácido cinámico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, ácido vinilbenzoico, ácido propilacrílico, ácido maleimidopropilcarboxílico y las mezclas de los mismos.

60 Estos monómeros son particularmente adecuados para la síntesis de copolímeros de acuerdo con la invención a través de un proceso de polimerización por radicales libres controlado como se detalla posteriormente en el presente documento.

65 De acuerdo con una realización particularmente preferente, las unidades de tipo A del primer bloque y/o el segundo bloque proceden de monómero de ácido acrílico (AA).

Unidades de tipo B

De acuerdo con otra realización particular, las unidades de tipo B pueden proceder de monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metilacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido (met)alilsulfónico, ácido 1-aliloxi-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido (met)aliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida, las sales solubles en agua de los mismos, y las mezclas de los mismos.

Preferentemente, las unidades de tipo B proceden de monómeros de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato (AMPS) o monómeros de vinilsulfonato sódico (SVS).

Más particularmente, las unidades B pueden proceder de monómero de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato (AMPS).

Por supuesto, estas diferentes realizaciones para unidades de tipo A y B se pueden combinar conjuntamente.

En una realización particularmente preferente, dichas unidades de tipo A proceden de monómero de ácido acrílico y dichas unidades de tipo B proceden de monómero de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato.

Primer bloque

De acuerdo con una característica esencial del polímero de la invención, comprende al menos un primer bloque formado por al menos un 95 % en moles de unidades A'; y que tiene un grado de polimerización DP_1 comprendido entre 5 y 150.

Preferentemente, dicho primer bloque comprende al menos cinco unidades A' consecutivas.

La expresión "formado por al menos un x % en moles de unidades X" significa que dichas unidades X representan más de un x % en moles de los moles totales de unidades en dicho bloque polimérico.

En particular, dichas unidades A' pueden representar más de un 99 % en moles de los moles totales de unidades del primer bloque.

De acuerdo con una realización particular, dicho primer bloque puede consistir únicamente en unidades A' (excepto la presencia opcional de un agente de transferencia o fragmentos iniciadores en el extremo de la cadena de polímero).

De acuerdo con una realización particular, el primer bloque tiene un grado de polimerización DP_1 mayor o igual que 10, preferentemente mayor o igual que 20, más preferentemente comprendido entre 30 y 100, especialmente entre 40 y 80 y en particular entre 50 y 65.

Por ejemplo, el primer bloque de un copolímero de la invención puede tener un grado de polimerización DP_1 de aproximadamente 60.

Las unidades A' se pueden seleccionar como se ha indicado anteriormente para las unidades de tipo A.

De acuerdo con una realización preferente, las unidades A' proceden de monómero de ácido acrílico.

En particular, el primer bloque puede tener una masa molar promedio en número Mn_1 comprendida entre 400 y 11.000 g/mol, en particular entre 2.000 y 7.000 g/mol, más particularmente entre 3.000 y 6.000 g/mol y en particular entre 3.500 y 5.000 g/mol.

Dentro del significado de la invención, la masa molar promedio de un copolímero o un bloque se refiere a la masa molar promedio en número de dicho copolímero o bloque.

La masa molar promedio en número es la media o promedio aritmético de las masas molares de las macromoléculas individuales. Se determina midiendo la masa molecular de n moléculas de polímero, sumando las masas, y dividiendo por n.

La masa molar promedio en número de un polímero se puede determinar experimentalmente mediante cromatografía de permeación en gel.

La masa molar promedio en número de un bloque también se puede calcular a partir de las cantidades de monómeros, iniciadores y/o agentes de transferencia que se usan para preparar dicho bloque. El experto en la materia conoce la forma de calcular estas masas molares.

- 5 Por ejemplo, en los ejemplos de procesos para la preparación de copolímeros de la invención de acuerdo con el método MADIX que siguen a continuación, la masa molar promedio en número teórica se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación para el caso de una homopolimerización (que implica solo un monómero):

$$\overline{Mn} (teor) = \frac{[M]_0}{[X]_0} \times M_{MU} + M_x$$

10

en la que: $Mn_{(teor)}$ = masa molar promedio en número teórica;
 $[M]_0$ = concentración inicial de monómero;
 $[X]_0$ = concentración inicial de agente de transferencia;
 M_{MU} = masa molar del monómero; y
 M_x = masa molar del agente de transferencia .

15

El grado de polimerización, indicado por DP_n o DP, se refiere al grado medio de polimerización y se puede deducir dividiendo la masa molar promedio en número del bloque polimérico, por la masa molar promedio M_{AAm} de una unidad monomérica del bloque polimérico: $DP_n = M_n / M_{AAm}$.

20

En los ejemplos de procesos para la preparación de copolímeros de la invención de acuerdo con el método MADIX que siguen a continuación, el DP_n teórico se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación para el caso de una homopolimerización (que implica solo un monómero):

$$DPn(teor) = \frac{[M]_0}{[X]_0}$$

25

en la que: $DP_{n(teor)}$ = DP_n teórico;
 $[M]_0$ = concentración molar inicial de monómero; y
 $[X]_0$ = concentración inicial de agente de transferencia.

30

Para un sistema de copolimerización, el DP_n teórico se puede calcular de ese modo usando la siguiente ecuación:

$$DPn(teor) = \frac{[M_1]_0}{[X]_0} + \frac{[M_2]_0}{[X]_0}$$

35

en la que: $DP_{n(teor)}$ = DP_n teórico;
 $[M_1]_0$ = concentración inicial de monómero del monómero M_1 ;
 $[M_2]_0$ = concentración inicial de monómero del monómero M_2 ; y
 $[X]_0$ = concentración inicial de agente de transferencia.

40 Segundo bloque

De acuerdo con otra característica esencial del copolímero de la invención, comprende al menos un segundo bloque formado por al menos un 95 % en moles de unidades A" y de unidades B que están distribuidas estadísticamente.

- 45 La expresión "distribuido estadísticamente" significa que la distribución secuencial de las unidades A" y unidades B monoméricas en el segundo bloque obedece a leyes estadísticas conocidas.

En particular, dichas unidades A" y B pueden representar más de un 99 % en moles de los moles totales de unidades del segundo bloque.

50

De acuerdo con una realización particular, dicho segundo bloque puede consistir únicamente en unidades A" y B (excepto la presencia opcional de un agente de transferencia o fragmentos iniciadores en el extremo de la cadena de polímero).

- 55 De acuerdo con otra característica de dicho segundo bloque, la proporción molar de unidades A" con respecto a unidades B es mayor o igual que 1.

En particular, la proporción molar de unidades A" con respecto a unidades B en el segundo bloque puede variar de 50/50 a 90/10, en particular de 50/50 a 80/20.

5 De acuerdo con una realización particular, el segundo bloque de un copolímero de la invención puede presentar una proporción molar de unidades A" con respecto a unidades B de 75/25.

De acuerdo con otra característica de dicho segundo bloque, presenta un grado de polimerización DP_2 tal que $DP_2/DP_1 \geq 1$.

10 En particular, la proporción DP_2/DP_1 puede ser menor o igual que 1.000, en particular menor o igual que 500, más particularmente menor o igual que 200, y preferentemente menor o igual que 10.

Más particularmente, el segundo bloque puede tener un grado de polimerización DP_2 menor o igual que 2.000, en particular menor o igual que 1.000, más particularmente comprendido entre 40 y 500, en particular entre 50 y 250.

15 Por ejemplo, el segundo bloque puede presentar un grado de polimerización DP_2 de aproximadamente 60.

Las unidades A" se pueden elegir como se ha indicado anteriormente para las unidades de tipo A.

20 Preferentemente, dichas unidades A" proceden de monómero de ácido acrílico.

De acuerdo con una realización particular, las unidades B de dicho segundo bloque pueden proceder de monómero de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato (AMPS) o de monómero de vinilsulfonato sódico (SVS).

25 De acuerdo con una variante de la realización, las unidades A" de dicho segundo bloque proceden de monómero AA y las unidades B proceden de monómero AMPS.

30 En particular, el segundo bloque puede tener una masa molar promedio en número Mn_2 menor o igual que 280.000 g/mol, en particular menor o igual que 140.000 g/mol, más particularmente menor o igual que 100.000 g/mol, en particular comprendido entre 3.500 y 70.000 g/mol, mas preferentemente entre 4.000 y 35.000 g/mol.

35 La masa molar promedio en número Mn_2 y el grado de polimerización DP_2 se pueden determinar o calcular como se ha explicado anteriormente.

De acuerdo con otra variante de la realización, el segundo bloque de un copolímero de la invención está formado por al menos un 95 % en moles de unidades A" que proceden de monómero AA y de unidades B que proceden de monómero SVS.

40 Por supuesto, estas diferentes realizaciones para el primer y el segundo bloques de acuerdo con la invención se pueden combinar conjuntamente.

Como se ha mencionado anteriormente, dichas unidades de tipo A del primer bloque (unidades A') pueden ser idénticas o diferentes a dichas unidades de tipo A del segundo bloque (unidades A").

45 De acuerdo con una realización particularmente preferente, tanto las unidades A' del primer bloque como las unidades A" del segundo bloque proceden de monómero de ácido acrílico.

En particular, en una primera variante de realización preferente, en un copolímero de la invención:

- 50
- las unidades A' de dicho primer bloque proceden de monómero AA;
 - las unidades A" de dicho segundo bloque proceden de monómeros AA; y
 - las unidades B de dicho segundo bloque proceden de monómeros AMPS.

55 En otra variante de realización particularmente preferente, en un copolímero de la invención:

- 60
- las unidades A' de dicho primer bloque proceden de monómeros AA;
 - las unidades A" de dicho segundo bloque proceden de monómeros AA; y
 - las unidades B de dicho segundo bloque proceden de monómeros SVS.

El copolímero de la invención puede ser un copolímero en dibloque, un copolímero en tribloque (por ejemplo, un copolímero (bloque 1)-(bloque 2)-(bloque 1) o (bloque 2)-(bloque 1)-(bloque 2)) u otro copolímero en multibloque.

65 De acuerdo con una realización particularmente preferente, el copolímero de acuerdo con la invención es un copolímero en dibloque que consiste en un primer bloque y un segundo bloque como se ha definido anteriormente.

La expresión "copolímero en dibloque" se refiere a una arquitectura formada por un copolímero en bloque compuesto por dos bloques y que no exhibe básicamente ninguna otra secuencia de bloques.

5 Más particularmente, el copolímero que se usa de acuerdo con la invención puede ser un copolímero en dibloque (representado por la notación "PAA-b-(AA-stat-AMPS)"), que consiste en:

- un primer bloque que procede de monómeros de ácido acrílico con un grado de polimerización DP_1 comprendido entre 50 y 65, en particular aproximadamente 60; y
- 10 - un segundo bloque que es un bloque estadístico que procede de monómeros de ácido acrílico y 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato con una proporción molar de unidades AA con respecto a unidades AMPS comprendida entre 50/50 y 80/20, teniendo dicho segundo bloque un grado de polimerización DP_2 comprendido entre 50 y 250, en particular aproximadamente 60.

15 De acuerdo con una primera variante, el copolímero que se usa de acuerdo con la invención puede ser un copolímero en dibloque (representado por la notación "PAA-b-(AA-stat-AMPS)"), que consiste en:

- un primer bloque que procede de monómeros de ácido acrílico con un grado de polimerización DP_1 comprendido entre 50 y 65, en particular aproximadamente 60; y
- 20 - un segundo bloque que es un bloque estadístico que procede de monómeros de ácido acrílico y 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato con una proporción molar de unidades AA con respecto a unidades AMPS comprendido entre 50/50 y 80/20, en particular aproximadamente 75/25, teniendo dicho segundo bloque un grado de polimerización DP_2 comprendido entre 50 y 250, en particular aproximadamente 60.

25 De acuerdo con una segunda variante, el copolímero que se usa de acuerdo con la invención puede ser un copolímero en dibloque (representado por la notación "PAA-b-(AA-stat-AMPS)"), que consiste en:

- un primer bloque que procede de monómeros de ácido acrílico con un grado de polimerización DP_1 comprendido entre 50 y 65, en particular aproximadamente 60; y
- 30 - un segundo bloque que es un bloque estadístico que procede de monómeros de ácido acrílico y 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato con una proporción molar de unidades AA con respecto a unidades AMPS comprendida entre 50/50 y 80/20, en particular aproximadamente 50/50, teniendo dicho segundo bloque un grado de polimerización DP_2 comprendido entre 50 y 250, en particular aproximadamente 80.

35 El copolímero de la invención puede exhibir en particular una masa molar promedio en número total M_n , menor de 200.000, en particular que varía de 7.000 a 80.000 g/mol, preferentemente de 10.000 a 60.000 g/mol.

Preparación del copolímero

40 Un copolímero de la invención se puede preparar mediante cualquier proceso de polimerización apropiado conocido por el experto en la materia.

Preferentemente, un copolímero de la invención se puede preparar mediante un proceso de polimerización controlada o "viva", en particular un proceso de polimerización controlada por radicales libres.

45 El método de polimerización controlada o viva hace posible preparar copolímeros con una amplia dispersidad y en los que la longitud y la composición de los bloques se controlan mediante la estequiometría y el grado de conversión.

En particular, se puede hacer referencia, como ejemplos de procesos de polimerización "viva" o "controlada", a:

- 50 - los procesos de los documentos de solicitud WO 98/58974, WO 00/75207 y WO 01/42312, que emplean polimerización por radicales libres controlada mediante agentes de control de tipo xantato,
- el proceso de polimerización por radicales libres controlado mediante agentes de control de tipo ditioéster o tritiocarbonato del documento de solicitud WO 98/01478,
- 55 - el proceso de polimerización por radicales libres controlado mediante agentes de control de tipo ditiocarbamato del documento de solicitud WO 99/31144,
- el proceso de polimerización por radicales libres controlado mediante agentes de control de tipo ditiocarbazato del documento de solicitud WO 02/26836,
- el proceso de polimerización por radicales libres controlado mediante agentes de control de tipo éster ditiiofosfórico del documento de solicitud WO 02/10223,
- 60 - los procesos del documento de solicitud WO 99/03894, que emplea una polimerización en presencia de precursores de nitróxido, o procesos que emplean otros nitróxidos o complejos nitróxido/alcoxiamina,
- el proceso del documento de solicitud WO 96/30421, que usa una polimerización por radicales libres de transferencia de átomos (ATRP),
- 65 - el proceso de polimerización por radicales libres controlado mediante agentes de control de tipo *iniferter* de acuerdo con las enseñanzas de Otu *et al.*, Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 127 (1982),

- el proceso de polimerización por radicales libres controlado por transferencia degenerativa de yodo de acuerdo con las enseñanzas de Tatemoto *et al.*, Jap. 50, 127, 991 (1975), Daikin Kogyo Co Ltd Japón, y Matyjaszewski *et al.*, *Macromolecules*, 28, 2093 (1995),
- el proceso de polimerización por radicales libres controlado mediante derivados de tetrafeniletano desvelado por D. Braun *et al. en* *Macromol. Symp.*, 111, 63 (1996), o también
- el proceso de polimerización por radicales libres controlado mediante complejos de organocobalto descrito por Wayland *et al.*, *en* *J. Am. Chem. Soc* 116, 7973 (1994),
- el proceso de polimerización por radicales libres controlado mediante difeniletileno (WO 00/39169 o WO 00/37507).

Preferentemente, un copolímero de la invención se puede preparar mediante un proceso de polimerización por radicales libres controlada.

De acuerdo con una realización particularmente preferente, un copolímero de la invención se puede preparar mediante un proceso de polimerización por radicales libres controlada que emplea un agente de control que comprende un grupo de transferencia de fórmula -S-CS-, conocido en particular por los nombres de RAFT ("transferencia de cadena reversible por adición fragmentación") o MADIX ("diseño macromolecular por intercambio de xantatos").

El "agente de transferencia" o "agente de control" se entiende que significa un agente capaz de provocar una polimerización por radicales libres controlada en presencia de monómeros insaturados y opcionalmente una fuente de radicales libres.

Los agentes de transferencia de uso para la implementación de un proceso de polimerización por radicales libres controlada se conocen por el experto en la materia e incluyen agentes que comprenden un grupo de fórmula -S-C(S)-Y-, -S-C(S)-S- o -S-P(S)-Y- o -S-P(S)-S-, en la que Y es un átomo diferente de azufre, tal como un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, y un átomo de carbono. Estos incluyen grupos ditioéster, grupos tioéter-tiona, grupos ditiocarbamato, grupos diti fosforoésteres, grupos ditiocarbazatos, y grupos xantato. Algunos ejemplos de grupos comprendidos en los agentes de transferencia preferentes incluyen los grupos de fórmula -S-C(S)-NR-NR'₂, -S-C(S)-NR-N=CR₂, -S-C(S)-O-R, -S-C(S)-CR=CR₂, y -S-C(S)-X, en los que R y R', idénticos o diferentes, son átomos de hidrógeno o grupos orgánicos tales como grupos hidrocarbilo, opcionalmente sustituidos, que comprenden opcionalmente heteroátomos, y X es un átomo de halógeno.

En particular, los agentes de transferencia preferentes son compuestos que comprenden un grupo de transferencia -S-CS- (resultante, por ejemplo, de un xantato) para la implementación de procesos de polimerización RAFT/MADIX.

Los copolímeros obtenidos mediante un proceso de polimerización por radicales libres viva o controlada pueden comprender al menos un grupo de agente de transferencia en un extremo de la cadena de polímero. En una realización particular, dicho grupo se retira o se desactiva.

La polimerización se puede llevar a cabo en presencia de iniciadores de radicales libres conocidos por el experto en la materia. Se puede hacer uso, por ejemplo, de persulfato sódico. Por lo general, es posible emplear cantidades de iniciadores de un 1 a un 100 % en número, con respecto a la cantidad de agente de transferencia.

Se pueden usar diversas fuentes de radicales libres. Es posible generar radicales libres por irradiación, en particular por irradiación UV, preferentemente en presencia de iniciadores sensibles a UV apropiados. Es posible usar iniciadores o sistemas de iniciadores de tipo radical o rédox. En particular, se puede hacer uso de los siguientes iniciadores:

- peróxidos de hidrógeno, organoperóxidos, tales como: hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxiacetato de t-butilo, peróxido de benzoilo, persulfato potásico o persulfato de amonio,
- compuestos azoicos, tales como: 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-butanonitrilo), 4,4'-azobis(ácido 4-pentanoico), 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida}, 2,2'-azobis[2-metil-N-(hidroxietil)propionamida], diclorhidrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramida), 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida}, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)etil]propionamida}, 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida] o dihidrato de 2,2'-azobis(isobutiramida),
- combinaciones que comprenden sistemas rédox, tales como:
 - mezclas de peróxido de hidrógeno, peróxido de alquilo, perésteres, percarbonatos y similares y de cualquier sal de hierro, sal titanosa, formaldehidosulfoxilato de cinc o formaldehidosulfoxilato sódico, y azúcares reductores,
 - persulfatos, perboratos o percloratos de metal alcalino o amonio, en combinación con un bisulfito de metal alcalino, tal como metabisulfito sódico, y azúcares reductores, y
 - persulfatos de metal alcalino en combinación con un ácido arilfosfínico, tal como ácido bencenofosfónico y otros de naturaleza similar, y azúcares reductores.

El proceso de polimerización puede ser un proceso de tipo discontinuo o de tipo semicontinuo. Un proceso de tipo semicontinuo comprende por lo general una etapa de introducción gradual de los monómeros (comonómeros) en un reactor durante el proceso del polímero.

5 La polimerización se puede llevar a cabo de forma ventajosa en solución acuosa.

La polimerización, en particular mediante el método RAFT/MADIX, se opera preferentemente a una temperatura entre 10 °C y 100 °C, más preferentemente entre 20 °C y 80 °C.

10 De ese modo, para la preparación de copolímeros en bloque, es posible llevar a cabo una primera etapa de polimerización en presencia de agentes de transferencia para generar uno de los bloques, y a continuación una segunda etapa de polimerización (estando aún presentes los grupos transferencia) con una composición monomérica que es diferente que la de la etapa precedente, para generar otro bloque, y opcionalmente otras etapas de polimerización con composiciones monoméricas diferentes que la de la etapa precedente, para generar otro bloque más.

Por ejemplo, de acuerdo con una realización particular, el proceso para la preparación de un copolímero en dibloque de la invención puede comprender al menos las etapas que consisten en:

- 20 (i) hacer reaccionar precursores monoméricos de las unidades A' en presencia de un agente de transferencia y opcionalmente un compuesto fuente de radicales libres, en condiciones apropiadas para obtener dicho primer bloque;
- 25 (ii) llevar el primer bloque obtenido en la etapa (i) en presencia de precursores monoméricos de las unidades A" y precursores monoméricos de las unidades B, y opcionalmente un compuesto fuente de radicales libres en condiciones apropiadas para polimerizar el segundo bloque y obtener el copolímero en dibloque deseado; y opcionalmente
- (iii) desactivar los grupos de transferencia portados por las cadenas, por ejemplo, a través de oxidación y/o purificación del copolímero.

30 Durante la etapa (iii) opcional, los copolímeros en bloque obtenidos o los productos secundarios de hidrólisis se pueden someter a una reacción para la purificación o purificación de ciertas entidades, por ejemplo mediante procesos de hidrólisis, oxidación, reducción, pirólisis, ozonólisis o de tipo sustitución. Una etapa de oxidación con solución acuosa de peróxido de hidrógeno es particularmente apropiada para tratar entidades que comprenden azufre.

35 Por supuesto, se pueden usar otras variantes de proceso. Por ejemplo, el denominado segundo bloque se puede polimerizar en una primera etapa, seguido de la polimerización del denominado segundo bloque.

40 Del mismo modo, el experto en la materia puede ajustar el proceso de polimerización por radicales libres controlada para preparar otros copolímeros en multibloque de acuerdo con la invención.

Estos procesos para la preparación de copolímeros en multibloque se conocen por el experto en la materia. Es especialmente posible preparar copolímeros en tribloque (bloque 1)-(bloque 2)-(bloque 1), por ejemplo, en dos secuencias de polimerización, usando agentes que comprenden dos grupos de transferencia o agentes que comprenden un grupo de transferencia que permite una transferencia en cada extremo del grupo, por ejemplo un tritocarbonato que comprende un grupo de fórmula -S-CS-S-.

50 Por supuesto, el experto en la materia puede ajustar las condiciones de operación de forma conocida y apropiada (la fuente de radicales libres, la cantidad de radicales libres, las etapas para introducir los diversos compuestos (monómeros, fuente de radicales libres, y similares), la temperatura de polimerización) para obtener el copolímero deseado.

De acuerdo con este proceso, si todas las polimerizaciones sucesivas se llevan a cabo en el mismo reactor, es generalmente preferente para todos los monómeros que se usan durante una etapa que se hayan consumido antes de que comience la polimerización de la siguiente etapa, y por lo tanto antes de que se introduzcan los nuevos monómeros. Sin embargo, puede ocurrir que los monómeros de la etapa precedente estén aún presentes en el reactor durante la polimerización del siguiente bloque. En este caso, los monómeros generalmente no representan más de un 5 % en moles de todos los monómeros.

60 COMPOSICIÓN DE DETERGENTE

Como se ha especificado anteriormente y se ilustra claramente mediante los siguientes ejemplos, los copolímeros de acuerdo con la presente invención son útiles como agentes antifilmación de película en composiciones de detergente.

65

En particular, el copolímero o copolímeros de la invención se usan en dicha composición de detergente en una cantidad que es eficaz para prevenir, limitar o eliminar los fenómenos de formación de película.

5 Preferentemente, el copolímero o copolímeros de la invención están presentes en la composición de detergente en una cantidad que varía de un 0,001 a un 10 % en peso con respecto al peso total de la composición, en particular de un 0,01 a un 10 % en peso, más particularmente de un 0,1 a un 9 % en peso, preferentemente de un 0,2 a un 8 % en peso y más preferentemente de un 0,5 a un 7 % en peso. Por ejemplo, la composición de detergente puede comprender aproximadamente un 5 % en peso de un copolímero o copolímeros de acuerdo con la invención.

10 Aplicaciones

Como se ha mencionado anteriormente, la composición de detergente de acuerdo con la invención es particularmente ventajosa en el contexto de la limpieza de artículos transparentes, en particular artículos transparentes de las vajillas, especialmente hechos de cristal.

15 De ese modo, de acuerdo con una primera variante de realización, una composición de acuerdo con la invención es una composición de limpieza o aclarado, para lavar utensilios de cocina, a mano o usando una máquina automática. En una realización preferente, la composición es una composición de detergente de lavado de vajilla automático (ADW).

20 Dicha composición hace posible prevenir la deposición de sales insolubles de minerales de calcio (carbonato de calcio, fosfato de calcio, etc.) y permite ventajosamente una reducción de las películas después del lavado. Esto permite hacer que los utensilios y conjuntos de comedor brillen después del lavado, especialmente lavado en ADW.

25 Por razones obvias, el uso de un copolímero de la invención como agente antifilmación de película no se limita a composiciones de detergente para vajillas, a mano o usando un dispositivo automático.

30 Los copolímeros de la invención se pueden usar más generalmente en diversas composiciones para el cuidado doméstico, especialmente para el tratamiento, preferentemente la limpieza, de superficies duras, usándose el copolímero como agente antifilmación de película.

35 Las operaciones de limpieza doméstica incluyen el mantenimiento llevado a cabo en el sector residencial privado, y en el sector institucional público o industrial, por ejemplo en oficinas, hoteles, restaurantes o escuelas, cuando sea apropiado por parte de compañías de servicios.

La expresión "superficies duras" se debería tomar en sentido amplio; estas son superficies no textiles, que pueden ser superficies domésticas, públicas o industriales.

Pueden estar hechas de cualquier material, especialmente tal como:

- 40
- cerámica (superficies tales como lavabos, baños, baldosas de paredes o suelos, inodoros, etc.),
 - vidrio (superficies tales como acristalamiento interior y exterior de edificios o vehículos, espejos),
 - metal (superficies tales como paredes interiores o exteriores de reactores, cuchillas, paneles, tubos, etc.),
 - 45 - resinas sintéticas (por ejemplo carrocerías o superficies interiores de vehículos a motor (automóviles, camiones, autobuses, trenes, aeroplanos, etc.), superficies hechas de melamina o formica para el interior de oficinas, cocinas, etc.),
 - plásticos (por ejemplo cloruro de polivinilo, poliamida, para el interior de vehículos, especialmente automóviles).

50 Las "superficies duras" de acuerdo con la invención son superficies escasamente porosas y no fibrilares; de ese modo, se deberían distinguir de las superficies textiles (tejidos, alfombras, ropa, etc., hechos de materiales naturales, artificiales o sintéticos).

55 La composición de acuerdo con la invención puede permitir especialmente propiedades antifilmación de película de las superficies duras que se tratan. La composición puede ser, por ejemplo:

- una composición de limpieza o aclarado para uso doméstico; puede ser para múltiples fines o puede ser más específica, tal como una composición de limpieza o aclarado:
 - 60 - para baños; dicha composición previene especialmente el crecimiento y/o la deposición de cristales de sales inorgánicas (carbonato de calcio, etc.);
 - para acristalamiento o espejos; dichas composiciones hacen posible prevenir la deposición de suciedad formada por partículas minerales (cristales de sales inorgánicas (carbonato de calcio, etc.)) sobre la superficie;
- 65 • una composición de limpieza o aclarado para uso industrial o en el sector público; puede ser para múltiples fines o más específica, tal como una composición para limpiar

- reactores, cuchillas de acero inoxidable, fregaderos y tanques,
- utensilios de cocina,
- superficies exteriores o interiores de edificios,
- acristalamiento de edificios residenciales y no residenciales,
- botellas

La composición de acuerdo con la invención puede estar en cualquier forma y se puede usar de cualquier modo.

De ese modo, puede estar en forma:

- de un líquido gelificado o no gelificado, que se deposita en su forma nativa, especialmente por pulverización,
 - directamente sobre las superficies que se limpian o aclaran, o
 - sobre una esponja u otro soporte (por ejemplo un artículo de celulosa tejido o no tejido) antes de que se aplique a la superficie a tratar,
- de un líquido gelificado o no gelificado, que se diluye en agua (que contiene opcionalmente otro disolvente) antes de que se aplique a la superficie a tratar,
- de un líquido gelificado o no gelificado, encerrado en un sobrecito soluble en agua,
- de una espuma,
- de un aerosol,
- de un líquido absorbido sobre un soporte absorbente hecho especialmente de un artículo (pañó) tejido o no tejido,
- de un sólido, especialmente un comprimido o polvo, encerrado opcionalmente en un sobrecito soluble en agua, representando posiblemente dicha composición la totalidad o parte del comprimido o polvo.

De acuerdo con una realización preferente, la composición de la invención especialmente para ADW, está en forma de un líquido gelificado o no gelificado, un comprimido o polvo, posiblemente encerrado en un sobrecito soluble en agua.

En una realización preferente, la composición de detergente de acuerdo con la invención está en forma de comprimido o polvo, preferentemente en forma de comprimido.

La selección y cantidad de los ingredientes que se incluyen en la composición de detergente en vista de su forma y aplicación están claramente dentro de la competencia del experto en la materia.

En otra variante de realización más de la invención, un copolímero de la invención se puede usar en una composición de limpieza o aclarado para superficies textiles, por ejemplo ropa.

Dicha composición hace posible atrapar los iones de calcio, evitando de ese modo las interacciones con tensioactivos aniónicos, que mejora la detergencia. En particular, se ha descubierto que los copolímeros basados en AA y SVS de acuerdo con la invención exhiben un buen rendimiento como materiales mejoradores para esta aplicación.

Otros ingredientes

Además del copolímero que se ha descrito anteriormente en el presente documento, la composición de detergente, especialmente para ADW, de acuerdo con la invención puede comprender ingredientes convencionales, seleccionados preferentemente entre fuentes de alcalinidad, mejoradores (es decir, mejoradores de detergencia incluyendo la clase de agentes quelantes/agentes secuestradores), cargas, sistemas blanqueadores, antiselladores, inhibidores de la corrosión, tensioactivos, antiespumantes, y/o enzimas. El pH de la composición de detergente está por lo general en la región alcalina, preferentemente más de 9, más preferentemente más de 10.

Los agentes cáusticos adecuados incluyen hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo hidróxidos de sodio y potasio, y silicatos de metales alcalinos, por ejemplo metasilicato sódico. Es especialmente eficaz el silicato sódico que tiene una proporción molar de $\text{SiO}_2\text{Na}_2\text{O}$ de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,3, preferentemente de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,2, denominado habitualmente disilicato sódico.

Materiales mejoradores

Los materiales mejoradores adecuados (materiales mejoradores con y sin fosfatos) se conocen bien en la técnica.

El material mejorador utilizable en el presente documento puede ser uno cualquiera o mezclas de los diversos materiales mejoradores con y sin fosfatos conocidos. Algunos ejemplos de materiales mejoradores sin fosfatos son los citratos, carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos; y las sales del ácido nitrilotriacético (NTA); ácido metilglicina diacético (MGDA); ácido glutárico diacético (GLDA), policarboxilatos tales como polimaleatos,

poliacetatos, polihidroxiacrilatos, copolímeros de poliacrilato/polimaleato y poliacrilato/polimetacrilato, así como zeolitas; sílices estratificadas y las mezclas de los mismos.

5 La proporción en peso de estos mejoradores con respecto al peso total de la composición es la proporción en peso habitual en la aplicación de la composición ADW, y está comprendida, por ejemplo, entre 1 y 70, preferentemente 5 y 60, mas preferentemente 10 y 60.

De forma ventajosa, la composición de la invención no comprende mejoradores con fosfatos.

10 Cargas

Como ejemplos de cargas, se puede hacer mención a sulfato sódico, cloruro sódico, carbonato sódico o carbonato de calcio, caolín o sílice, en particular en una proporción de 0 a un 50 % del peso total de dicha composición.

15 Antiincrustantes

Por lo general, los antiincrustantes son conocidos por el experto en la materia, y estos incluyen poliacrilatos de masa molar promedio en número de 1000 a 400.000, algunos ejemplos de los cuales se suministran por Dow, BASF y AkzoNobel; y polímeros basados en ácido acrílico combinado con otros restos. Estos incluyen ácido acrílico combinado con ácido maleico, tal como Sokalan CP5 y CP7 suministrado por BASF o Acusol 479N suministrado por Dow; con fosfonato tal como Casi 773 suministrado por Buckman Laboratories; con ácido maleico y acetato de vinilo tal como los polímeros suministrados por Huls; con acrilamida; con sulfofenol metalil éter tal como Aquatreat AR 540 suministrado por AkzoNobel; con ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico tal como Acusol 587D suministrado por Dow o tal como K-775 suministrado por Goodrich; con ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico y estireno sulfonato sódico tal como K-798 suministrado por Goodrich; con metacrilato de metilo, metalil sulfonato sódico y sulfofenol metalil éter tal como Alcosperse 240 suministrado por AkzoNobel; polimaleatos tales como Belclene 200 suministrados por BWA; polimetacrilatos tales como Tamol 850 de Dow; poliaspartatos; disuccinato de etilendiamina; ácidos organopolifosfónicos y sus sales tales como las sales de sodio de amino tri(ácido metileno fosfónico) y ácido etano 1-hidroxi-1,1-difosfónico.

30 La proporción en peso de antiincrustante con respecto al peso total de la composición es una proporción conocida por lo general por el experto en la materia, y está comprendida especialmente de un 0,05 % a aproximadamente un 10 % en peso, preferentemente de un 0,1 % a aproximadamente un 10 % en peso, lo más preferentemente de aproximadamente un 0,2 % a aproximadamente un 10 % en peso.

35 En una variante particular, la composición de detergente de la invención está exenta de cualquier agente antiincrustante distinto de dichos copolímero o copolímeros de la invención.

40 Tensioactivos

Los tensioactivos y especialmente los no iónicos pueden estar presentes para mejorar la limpieza y/o actuar como desespumantes. Los tensioactivos no iónicos usados por lo general se obtienen mediante la condensación de grupos óxido de alquileno con un material hidrófobo orgánico que puede ser de naturaleza alifática o alquil aromática, por ejemplo seleccionados entre el grupo que consiste en un alcohol C₂-C₁₈ alcoxilato que tiene restos de EO, PO, BO y PEO o un copolímero en bloque de óxido de polialquileno.

45 El tensioactivo puede estar presente en una concentración de aproximadamente un 0 % a aproximadamente un 10 % en peso, preferentemente de un 0,5 % a aproximadamente un 5 % en peso, lo más preferentemente de aproximadamente un 0,2 % a aproximadamente un 3 % en peso.

50 Blanqueadores

Los blanqueadores adecuados para su uso en el sistema de acuerdo con la presente invención pueden ser blanqueadores basados en halógenos o blanqueadores basados en oxígeno. Se puede usar más de un tipo de blanqueador.

60 Como blanqueador con halógenos, se puede usar un hipoclorito de metal alcalino. Otros blanqueadores con halógenos adecuados son sales de metales alcalinos de los ácidos di y tricloro y di y tribromo cianúricos. Los blanqueadores basados en oxígeno adecuados son blanqueadores peroxigénicos, tales como perborato sódico (tetra o monohidrato), carbonato sódico o peróxido de hidrógeno.

Las cantidades de hipoclorito, ácido dicloro cianúrico y perborato o percarbonato sódico no exceden preferentemente de un 15 %, y un 25 % en peso, respectivamente, por ejemplo de un 1-10 % y de un 4-25 % en peso, respectivamente.

65

Enzimas

Normalmente, se podrían usar enzimas amilolíticas y/o proteolíticas como componente enzimático. Las enzimas amilolíticas utilizables en el presente documento pueden ser las obtenidas a partir de bacterias u hongos.

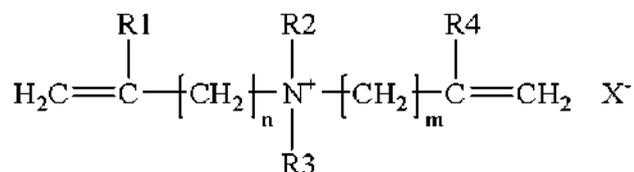
Pueden estar presentes cantidades minoritarias de otros componentes diversos en el sistema de limpieza química. Estos incluyen disolventes, e hidrotropos tales como etanol, isopropanol y xileno sulfonatos, agentes de control de flujo; agentes de estabilización enzimáticos; agentes antirredeposición; inhibidores de la corrosión; y otros aditivos funcionales.

Copolímeros anfóteros

De acuerdo con una realización particular, una composición de detergente de acuerdo con la invención, especialmente para ADW, puede comprender además al menos un copolímero anfótero, como agentes adyuvantes de aclarado.

Dicho copolímero anfótero puede ser más particularmente un copolímero soluble en agua o dispersable en agua que comprende, en forma de unidades polimerizadas:

(a) al menos un compuesto monomérico de fórmula general I:



en la que:

R₁ y R₄, independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₅ lineal o ramificado;

R₂ y R₃, independientemente entre sí, representan un grupo alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo en el que el grupo alquilo es una cadena C₁-C₅ lineal o ramificada, preferentemente un grupo metilo;

n y m son números enteros entre 1 y 3;

X, que pueden ser iguales o diferentes, representan contraiones que son compatibles con la naturaleza soluble en agua o dispersable en agua del polímero;

(b) al menos un monómero hidrófilo que porta una función de naturaleza ácida que es copolimerizable con (a) y capaz de ionizarse en el medio de aplicación,

(c) opcionalmente, al menos un compuesto monomérico hidrófilo que contiene insaturación etilénica y de carga neutra, que porta uno o más grupos hidrófilos, que es copolimerizable con (a) y (b),

en el que la proporción molar a/b está entre 60/40 y 5/95.

Preferentemente, R₁ representa hidrógeno; R₂ representa metilo; R₃ representa metilo; R₄ representa hidrógeno, y m y n son iguales a 1.

El ion X⁻ se elige ventajosamente entre halógeno, sulfato, hidrogenosulfato, fosfato, citrato, formiato y acetato.

El monómero (a) da al copolímero anfótero propiedades de interacción con la superficie que se trata, permitiendo en particular el anclaje del copolímero a su superficie.

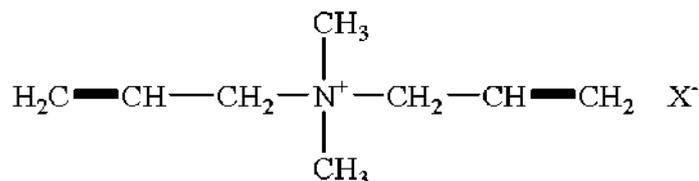
El monómero (b) y opcionalmente el monómero (c) dan al copolímero anfótero propiedades hidrófilas que, después del anclaje del copolímero a la superficie que se trata, se transmiten a esta superficie.

Esta propiedad hidrófila de la superficie reduce además la formación de niebla en la superficie; este beneficio se puede explotar, en particular, en formulaciones de limpieza para paneles de vidrio y espejos, en particular en cuartos de baño.

El copolímero anfótero puede tener una masa molecular promedio en peso de al menos 1000 g/mol, ventajosamente de al menos 10.000 g/mol; puede ser de hasta 20.000.000 g/mol, ventajosamente de hasta 10.000.000 g/mol.

El copolímero anfótero es preferentemente un copolímero aleatorio.

El monómero (a) tiene preferentemente la siguiente estructura:



5 siendo X⁻ como se ha definido anteriormente.

Un monómero que es particularmente preferente es el de la fórmula anterior en la que X⁻ representa CF, conociéndose este monómero como DADMAC (por cloruro de dialildimetilamonio).

10 Los monómeros (b) son ventajosamente ácidos C₃-C₈ carboxílicos, sulfónicos, sulfúricos, fosfónicos o fosfóricos solubles en agua que contienen insaturación monoetilénica, los anhídridos de los mismos y las sales solubles en agua de los mismos.

15 Entre los monómeros (b) preferentes que se pueden mencionar se encuentran ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido α-etacrílico, ácido β,β-dimetacrílico, ácido metilenmalónico, ácido vinilacético, ácido alilacético, ácido etilidenacético, ácido propilidenacético, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, N-metacrilolalanina, N-acrilolhidroxiglicina, acrilato de sulfopropilo, acrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, metacrilato de sulfoetilo, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, acrilato de fosfoetilo, acrilato de fosfonoetilo, acrilato de fosfopropilo, acrilato de fosfonopropilo, metacrilato de fosfoetilo, metacrilato de fosfonoetilo, metacrilato de fosfopropilo y metacrilato de fosfonopropilo, y las sales de amonio y metales alcalino de estos ácidos.

20 Entre los monómeros (c) que se pueden mencionar se encuentran acrilamida, alcohol vinílico, ésteres de alquilo C₁-C₄ de ácido acrílico y de ácido metacrílico, ésteres de hidroxialquilo C₁-C₄ de ácido acrílico y de ácido metacrílico, en particular acrilato y metacrilato de etilenglicol y propilenglicol, ésteres polialcoxilados de ácido acrílico y de ácido metacrílico, en particular ésteres de polietilenglicol y polipropilenglicol.

25 El contenido de monómero (a) está ventajosamente entre un 5 % en moles y un 60 % en moles, preferentemente de un 20 % en moles a un 50 % en moles.

30 El contenido de monómero (b) está ventajosamente entre un 10 % en moles y un 95 % en moles, preferentemente de un 20 % en moles a un 80 % en moles.

35 El contenido de monómero (c) está ventajosamente entre un 0 % en moles y un 50 % en moles, preferentemente de un 5 % en moles a un 30 % en moles.

La proporción molar a/b está preferentemente entre 50/50 y 10/90.

40 Dichos copolímero o copolímeros anfóteros pueden estar presentes en una cantidad que varía de un 0,001 % a un 10 %, en particular de un 0,05 % a un 8 % en peso, con respecto al peso total de la composición de detergente, en particular de un 0,1 % a un 5 % en peso.

45 Estos copolímeros anfóteros son particularmente útiles para evitar la formación de gotitas después del aclarado y, de ese modo, proporcionar propiedades antiforración de manchas.

De forma ventajosa, una composición de detergente de acuerdo con la invención puede combinar, de ese modo, buenas propiedades antiforración de manchas y antiforración de película.

50 En lo sucesivo en el presente documento se detallan unas pocas realizaciones y aplicaciones particulares de una composición de la invención.

55 De ese modo, la composición de acuerdo con la invención se puede usar para el tratamiento de limpieza facilitada de superficies de vidrio, especialmente cristalería. Este tratamiento se puede llevar a cabo mediante diversas técnicas conocidas. Se puede hacer mención, en particular, de la limpieza de cristalería por pulverización con un chorro de agua usando dispositivos de tipo Karcher®.

La cantidad de copolímero de la invención introducida será generalmente tal que, durante el uso de la composición de limpieza, después de dilución opcional, la concentración de copolímero esté entre 0,001 g/l y 2 g/l y preferentemente entre 0,005 g/l y 0,5 g/l.

La composición de limpieza de cristalería de acuerdo con la invención puede comprender:

- de un 0,001 % a un 10 % y preferentemente de un 0,005 % a un 3 % en peso del copolímero de la invención;
- de un 0,005 % a un 20 % y preferentemente de un 0,5 % a un 10 % en peso de al menos un tensioactivo no iónico (por ejemplo, un óxido de amina o un alquilpoliglucósido) y/o un tensioactivo aniónico; y
- estando formado el resto por agua y/o diversos aditivos que son comunes en el campo.

Las formulaciones de limpieza de cristalería que comprenden dicho copolímero de la invención también pueden contener:

- de 0 a un 10 % y ventajosamente de un 0,5 % a un 5 % de tensioactivo anfótero,
- de 0 a un 30 % y ventajosamente de un 0,5 % a un 15 % de disolvente tal como alcoholes, y
- estando formado el resto por agua y aditivos comunes (especialmente fragancias).

El pH de la composición está ventajosamente entre 6 y 11.

La composición de la invención también es ventajosa para la limpieza facilitada de utensilios de cocina en una máquina automática. Dicha composición puede ser una formulación de detergente (limpieza) que se usa en el ciclo de lavado, o una formulación de aclarado.

Las composiciones de detergente para lavar utensilios de cocina en lavavajillas automáticos de acuerdo con la invención comprenden ventajosamente de un 0,01 % a un 5 % y preferentemente de un 0,1 % a un 3 % en peso del copolímero de la invención.

Dichas composiciones de detergente de lavavajillas también comprenden al menos un tensioactivo, preferentemente un tensioactivo no iónico, en una cantidad que puede variar de un 0,2 % a un 10 % y preferentemente de un 0,5 % a un 5 % del peso de dicha composición de detergente, estando formado el resto por diversos aditivos y cargas, como ya se ha mencionado anteriormente. De ese modo, también puede comprender:

- hasta un 90 % en peso de al menos un adyuvante de detergencia ("mejorador") de tipo silicato o tripolifosfato sódico,
- hasta un 10 %, preferentemente de un 1 % a un 10 % y lo más particularmente de un 2 % a un 8 % en peso de al menos un agente de limpieza auxiliar, preferentemente un copolímero de ácido acrílico y de ácido metilpropanosulfónico (MPSA),
- hasta un 30 % en peso de al menos un agente blanqueador, preferentemente perborato o percarbonato, opcionalmente combinado con un activador de blanqueado,
- hasta un 50 % en peso de al menos una carga, preferentemente sulfato sódico o cloruro sódico.

El pH está ventajosamente entre 8 y 13.

Las composiciones para el aclarado facilitado de utensilios de cocina en un lavavajillas automático de acuerdo con la invención pueden comprender ventajosamente de un 0,02 % a un 10 % y preferentemente de un 0,1 % a un 5 % en peso del copolímero de la invención con respecto al peso total de la composición.

Dichas composiciones también pueden comprender de un 0,1 % a un 20 % y preferentemente de un 0,2 % a un 15 % en peso, con respecto al peso total de dicha composición, de un tensioactivo, preferentemente un tensioactivo no iónico.

Entre los tensioactivos no iónicos preferentes, se puede hacer mención a tensioactivos tales como alquilfenoles C₆-C₁₂ polioxietilenados, alcoholes alifáticos C₈-C₂₂ polioxietilenados y/o polioxipropilenados, copolímeros en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, opcionalmente amidas carboxílicas polioxietilenadas, etc.

Dichas composiciones también pueden comprender de 0 a un 10 % y preferentemente de un 0,5 % a un 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición, de un ácido orgánico secuestrador de calcio, preferentemente ácido cítrico.

También pueden comprender un agente auxiliar tal como un copolímero de ácido acrílico y de anhídrido maleico u homopolímeros de ácido acrílico en una proporción de 0 a un 15 % y preferentemente de un 0,5 % a un 10 % en peso con respecto al peso total de dicha composición.

El pH está ventajosamente entre 4 y 7.

Un objeto de la invención es también una composición de limpieza para el lavado facilitado de utensilios de cocina a mano.

Las formulaciones de detergente preferentes de este tipo comprenden de 0,1 a 10 partes en peso del copolímero de la invención por 100 partes en peso de dicha composición y contienen de 3 a 50 y preferentemente de 10 a 40 partes en peso de al menos un tensioactivo, preferentemente un tensioactivo aniónico, elegido especialmente entre sulfatos de alcoholes alifáticos C₅-C₂₄ y preferentemente C₈-C₁₆, opcionalmente condensados con aproximadamente de 0,5 a 30, preferentemente de 0,5 a 8 y lo más particularmente de 0,5 a 5 moles de óxido de etileno, en forma ácida o en forma de una sal, especialmente una sal de un metal alcalino (sodio), un metal alcalinotérreo (calcio, magnesio), etc.

Son preferentemente formulaciones acuosas de detergente líquido espumante para el lavado facilitado de utensilios de cocina a mano.

Dichas formulaciones también pueden contener otros aditivos, especialmente otros tensioactivos, tales como:

- tensioactivos no iónicos tales como óxidos de amina, alquilglucamidas, alquil poliglucósidos, derivados oxialquilénados de alcoholes grasos, alquilamidas, alcanolamidas, y tensioactivos anfóteros o zwitteriónicos,
- bactericidas o desinfectantes no catiónicos tales como triclosán,
- polímeros catiónicos sintéticos,
- polímeros para controlar la viscosidad de la mezcla y/o la estabilidad de las espumas que se forman en uso,
- agentes hidrotrópicos,
- hidratantes o humectantes o protectores de la piel,
- colorantes, fragancias, agentes conservantes, sales divalentes (especialmente de magnesio), etc.

El pH de la composición está ventajosamente entre 5 y 9.

Otra realización particular de la invención consiste en una composición para la limpieza externa facilitada, especialmente de la carrocería, de vehículos a motor (automóviles, camiones, autobuses, trenes, aviones, etc.).

También en este caso, puede ser una composición de limpieza real o una composición de aclarado.

La composición de limpieza para vehículos a motor comprende ventajosamente de un 0,005 % a un 10 % en peso del copolímero de la invención con respecto al peso total de dicha composición, y además:

- tensioactivos no iónicos (en una proporción de 0 a un 30 % y preferentemente de un 0,1 % a un 15 % de la formulación),
- tensioactivos anfóteros y/o zwitteriónicos (en una proporción de 0 a un 30 % y preferentemente de un 0,01 % a un 10 % de la formulación),
- tensioactivos catiónicos (en una proporción de 0 a un 30 % y preferentemente de un 0,05 % a un 15 % de la formulación);
- tensioactivos aniónicos (en una proporción de 0 a un 30 % y preferentemente de un 0,1 % a un 15 % de la formulación);
- adyuvantes de detergencia ("mejoradores") (en una proporción de un 1 % a un 99 % y preferentemente de un 40 % a un 98 % de la formulación);
- agentes hidrotrópicos;
- cargas, reguladores de pH, etc.

La cantidad mínima de tensioactivo presente en este tipo de composición es preferentemente al menos un 0,5 % de la formulación.

El pH de la composición está ventajosamente entre 8 y 13.

La composición de la invención también es particularmente adecuada para la limpieza facilitada de superficies duras de tipo cerámico (baldosas, baños, fregaderos, etc.), especialmente para cuartos de baño. Puede prevenir especialmente el crecimiento y/o la deposición de cristales de sales inorgánicas (carbonato de calcio, etc.) sobre estas superficies.

La formulación de limpieza comprende ventajosamente de un 0,02 % a un 5 % en peso del copolímero de la invención con respecto al peso total de dicha composición, y también al menos un tensioactivo.

Los tensioactivos preferentes incluyen tensioactivos no iónicos, especialmente los compuestos que se producen por condensación de grupos óxido de alquileo de naturaleza hidrófila con un compuesto orgánico hidrófobo que puede ser de naturaleza alifática o alquilaromática.

La longitud de la cadena hidrófila o del radical polioxialquileo condensado con cualquier grupo hidrófobo se puede ajustar fácilmente para obtener un compuesto soluble en agua que tenga el grado deseado de equilibrio hidrófilo/hidrófobo (HLB).

La cantidad de tensioactivos no iónicos en la composición de la invención puede ser de 0 a un 30 % en peso y preferentemente de 0 a un 20 % en peso.

Un tensioactivo aniónico puede estar presente opcionalmente en una cantidad de 0 a un 30 % y ventajosamente de 0 a un 20 % en peso.

5

También es posible, pero no obligatorio, añadir detergentes anfóteros, catiónicos o zwitteriónicos.

La cantidad total de los compuestos tensioactivos que se usa en este tipo de composición está generalmente entre un 0,5 % y un 50 %, preferentemente entre un 1 % y un 30 % en peso y más particularmente entre un 2 % y un 20 % en peso con respecto al peso total de la composición.

10

Dicha composición de limpieza también puede comprender otros ingredientes minoritarios, tales como:

- adyuvantes detergentes ("mejoradores") como se ha mencionado anteriormente (en una cantidad que puede estar entre un 0,1 % y un 25 % en peso con respecto al peso total de la composición),

15

- un regulador de espuma, como se ha mencionado anteriormente, especialmente de tipo jabón (por lo general en una cantidad de al menos un 0,005 % en peso y preferentemente de un 0,5 % a un 2 % en peso con respecto al peso total de la composición),

20

- reguladores de pH, colorantes, abrillantadores ópticos, agentes de suspensión de suciedad, enzimas detergentes, agentes blanqueadores compatibles, agentes para la regulación de la formación de gel, estabilizadores de congelación-descongelación, bactericidas, agentes conservantes, disolventes, fungicidas, repelentes de insectos, agentes hidrotrópicos, fragancias y agentes opacificantes o perléscentes.

El pH de la composición está ventajosamente entre 2 y 12.

25

La composición de acuerdo con la invención también es adecuada para el aclarado facilitado de paredes de ducha.

La composición acuosa para el aclarado de paredes de ducha comprende de un 0,02 % a un 5 % en peso y ventajosamente de un 0,05 % a un 1 % del copolímero de la invención.

30

Los demás componentes activos principales de las composiciones acuosas de aclarado de duchas de la presente invención son al menos un tensioactivo presente en una cantidad que varía de un 0,5 % a un 5 % en peso y opcionalmente un agente quelante de metales como se ha mencionado anteriormente, presente en una cantidad que varía de un 0,01 % a un 5 % en peso.

35

Las composiciones acuosas de aclarado de duchas contienen de forma ventajosa agua con, opcionalmente, al menos un alcohol inferior en proporción mayoritaria y aditivos en proporción minoritaria (entre aproximadamente un 0,1 % y aproximadamente un 5 % en peso, más ventajosamente entre aproximadamente un 0,5 % y aproximadamente un 3 % en peso e incluso más preferentemente entre aproximadamente un 1 % y aproximadamente un 2 % en peso).

40

Ciertos tensioactivos que se pueden usar en este tipo de aplicación se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.536.452 y 5.587.022, los contenidos los cuales se incorporan por referencia a la presente descripción.

45

Los tensioactivos preferentes son ésteres grasos polietoxilados, por ejemplo oleato de sorbitán polietoxilado y aceite de ricino polietoxilado. Algunos ejemplos particulares de tales tensioactivos son los productos de condensación de 20 moles de óxido de etileno y de monooleato de sorbitán (comercializados por Rhodia Inc. con el nombre Alkamuls PSMO-20® con un HLB de 15,0) y 30 o 40 moles de óxido de etileno y aceite de ricino (comercializados por Rhodia Inc. con el nombre Alkamuls EL-620® (HLB de 12,0) y EL-719® (HLB de 13,6), respectivamente). El grado de etoxilación es preferentemente suficiente para obtener un tensioactivo con un HLB de más de 13.

50

El pH de la composición está ventajosamente entre 7 y 11.

55

La composición de acuerdo con la invención también se puede usar para la limpieza facilitada de placas vitrocerámicas.

De forma ventajosa, las formulaciones para limpieza de placas vitrocerámicas de la invención comprenden:

60

de un 0,01 % a un 5 % en peso del copolímero de la invención;
de un 0,1 % a un 1 % en peso de un espesante tal como una goma de xantano;
de un 10 % a un 60 % en peso de un agente abrasivo tal como carbonato de calcio o sílice;
de 0 a un 7 % en peso de un disolvente tal como butildiglicol;
de un 1 % a un 10 % en peso de un tensioactivo no iónico; y
opcionalmente agentes basificantes o secuestrantes.

65

El pH de la composición está ventajosamente entre 7 y 12.

Como se ha mencionado anteriormente, la composición de acuerdo con la invención también se puede usar en el campo de la limpieza industrial, especialmente para la limpieza facilitada de reactores.

De forma ventajosa, dichas composiciones comprenden:

- de un 0,02 % a un 5 % en peso del copolímero de la invención;
- de un 1 % a un 50 % en peso de sales de metales alcalinos (fosfatos, carbonatos, silicatos de sodio o potasio);
- de un 1 % a un 30 % en peso de una mezcla de tensioactivos, especialmente tensioactivos no iónicos tales como alcoholes grasos etoxilados y tensioactivos aniónicos tales como bencenosulfonato de laurilo;
- de 0 a un 30 % en peso de un disolvente tal como éster de diisobutilo.

El pH de tal composición está generalmente entre 8 y 14.

Por razones obvias, la invención no está limitada en modo alguno por estas realizaciones y aplicaciones particulares.

La invención se describirá a continuación con detalle adicional usando los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos 1 a 8, la determinación de la masa molar promedio en peso (M_w) y la masa molar promedio en número (M_n) de las distribuciones macromoleculares de los polímeros o copolímeros se llevó a cabo mediante cromatografía de permeación en gel-dispersión de luz de múltiples ángulos GPC-MALS.

Las condiciones de elución fueron las siguientes:

Fase móvil: agua desionizada, NaCl 100 mM, NaH_2PO_4 25 mM, Na_2HPO_4 25 mM.

Caudal: 1 ml/min.

Columnas: Varian Aquagel mixta de 8 μm (3 columnas x 30 cm).

Detección: índice de refracción (detector de concentración Agilent) + MALS (Treatos Minidawn).

Concentración de la muestra: aproximadamente un 0,5 % en peso de materia seca en la fase móvil.

Ciclo de inyección: 100 μl .

D_n/d_c : 0,15.

Los monómeros residuales se midieron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

EJEMPLO 1

Síntesis del polímero PAA (DP_n 60 ; M_n 4533 g/mol)

En un reactor de 1 l de doble camisa equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 6,25 g de O-etil-S-(1-metoxicarboniletil)xantato ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$), 56,4 g de etanol, y 225,7 g de agua desionizada y 19,5 g de ácido acrílico. Los contenidos del reactor se calentaron a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 13,2 g de una solución al 10 % en peso de V-50 (diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 110,3 g de ácido acrílico al reactor durante 3 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 39,7 g de una solución al 10 % en peso de V50 durante 3 h 10 minutos por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubo terminado la alimentación del iniciador, la mezcla de reacción se dejó envejecer a 70 °C durante un periodo adicional de una hora después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a 2,5 usando una solución al 50 % en peso de NaOH. El etanol se retiró de la mezcla de reacción por destilación usando un evaporador rotatorio (temperatura del baño de 50 °C, 120-50 mbar) y se añadió de vuelta agua desionizada para mantener constante la concentración del polímero (aproximadamente un 30 %). El contenido de sólidos medido fue de un 31,3 % (115 °C, 60 min).

Desxantación

Se pusieron 50 g de solución de polímero en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 ml equipado con una barra de agitación magnética. El pH de la solución se aumentó a 8,5 usando una solución al 50 % de NaOH. La mezcla se calentó a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 1,17 g de una solución al 30 % de peróxido de hidrógeno en una sola adición. Después de 15 minutos, se añadió una sola adición adicional de 1,17 g de peróxido de hidrógeno (30 %). La adición se repitió a 30 minutos y a 45 minutos. Al final de las adiciones, la solución se dejó envejecer durante un periodo adicional de 3 h 45 después de lo cual se enfrió y se descargó. La desxantación se confirmó usando análisis por GPC equipado con detección por RI y UV (290 nm).

La masa molar promedio en peso fue de 4773 g/mol y la masa molar promedio en número según se midió mediante la técnica de GPC descrita anteriormente fue de 3912 g/mol. El ácido acrílico residual según se midió por HPLC fue <10 ppm.

5 EJEMPLO 2

Síntesis del copolímero PAA-b-(AA-stat-AMPS) (DPn 60-60; proporción AA/AMPS 75/25 % en moles)

10 *i. Síntesis del primer bloque PAA (DPn 60)*

15 En un reactor de 1 l de doble camisa equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 6,25 g de O-etil-S-(1-metoxicarboniletil)xantato ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$), 19,46 g de ácido acrílico, 56,4 g de etanol, y 225,7 g de agua desionizada. Los contenidos del reactor se calentaron a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 13 g de una solución al 10 % en peso de V-50 (diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 110 g de ácido acrílico al reactor durante 3 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 39,7 g de una solución al 10 % en peso de V50 durante 3 h 10 minutos por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubo terminado la alimentación del iniciador, la mezcla de reacción se dejó envejecer a 70 °C durante un periodo adicional de una hora después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a 2,5 usando una solución al 50 % en peso de NaOH. El etanol se retiró de la mezcla de reacción por destilación usando un evaporador rotatorio (temperatura del baño de 50 °C, 120-50 mbar) y se añadió de vuelta agua desionizada para mantener constante la concentración del polímero (aproximadamente un 30 %). El contenido de sólidos medido fue de un 31,3 % (115 °C, 60 min).

25 *ii. Síntesis del segundo bloque AA-s-AMPS (DPn 60; proporción AA/AMPS 75/25 % en moles)*

30 En un reactor de doble camisa de 500 ml equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 126,3 g de una solución al 31,3 % del primer bloque, 4,05 g de ácido acrílico, 8,6 g de una solución al 50 % de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y 47,8 g de agua desionizada. Los contenidos del reactor se calentaron a 75 °C con agitación después de lo cual se añadieron 9,6 g de una solución al 10 % en peso de persulfato sódico (NaPS) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 22,95 g de ácido acrílico al reactor durante 2 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 48,71 g de una solución al 50 % de AMPS durante 2 h por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubieron finalizado las adiciones de monómero se añadió una cantidad adicional de 9,6 g de una solución al 10 % de NaPS al reactor y la mezcla de reacción se dejó envejecer a 75 °C durante un periodo adicional de 4 horas después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El contenido de sólidos medido fue de un 38,65 % (115 °C, 60 min).

40 Se pusieron 150 g de solución de polímero en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 ml equipado con una barra de agitación magnética. El pH de la solución se aumentó a 8,5 usando una solución al 50 % de NaOH. La mezcla se calentó a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 1,84 g de una solución al 30 % de peróxido de hidrógeno en una sola adición. Después de 15 minutos, se añadió una sola adición adicional de 1,84 g de peróxido de hidrógeno (30 %). La adición se repitió a 30 minutos y a 45 minutos. Al final de las adiciones, la solución se dejó envejecer durante un periodo adicional de 3 h 45 después de lo cual se enfrió y se descargó. La desxantación se confirmó usando análisis por GPC equipado con detección por RI y UV (290 nm).

50 La masa molar promedio en peso fue de 20720 g/mol y la masa molar promedio en número según se midió mediante la técnica de GPC descrita anteriormente fue de 10170 g/mol. El ácido acrílico residual según se midió por HPLC fue <10 ppm y el monómero AMPS residual fue <20 ppm. El contenido de sólidos fue de un 34,5 % (100 °C, 60 minutos).

EJEMPLO 3

Síntesis del copolímero PAA-b-(AA-stat-AMPS) (DPn 60-200; proporción AA/AMPS 75/25 % en moles)

55 *i. Síntesis del primer bloque PAA (DPn 60)*

60 En un reactor de doble camisa de 500 ml equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 7,7 g de O-etil-S-(1-metoxicarboniletil)xantato ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$), 38,9 g de etanol, y 38,9 g de agua desionizada. Los contenidos del reactor se calentaron a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 12,54 g de una solución de 5 % en peso V-50 (diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 345,4 g de una solución al 46,3 % en peso de ácido acrílico al reactor durante 3 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 50,0 g de una solución al 3,7 % en peso de V50 durante 3 h 10 minutos por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubo terminado la alimentación del iniciador, la mezcla de reacción se dejó envejecer a 70 °C durante un periodo adicional de una hora después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a 2,5 usando una solución al 50 % en peso de NaOH. El etanol se retiró de la mezcla de

reacción por destilación usando un evaporador rotatorio (temperatura del baño de 50 °C, 120-50 mbar) y se añadió de vuelta agua desionizada para mantener constante la concentración del polímero (aproximadamente un 35 %). El contenido de sólidos medido fue de un 38,6 % (115 °C, 60 min).

5 *ii. Síntesis del segundo bloque AA-s-AMPS (DPn 200; proporción AA/AMPS 75/25 % en moles)*

En un reactor de doble camisa de 500 ml equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 81,6 g de una solución al 38,6 % del primer bloque, 9,72 g de ácido acrílico, 20,63 g de una solución al 50 % de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y 173,3 g de agua desionizada. Los contenidos del reactor se calentaron a 75 °C con agitación después de lo cual se añadieron 10,2 g de una solución al 10 % en peso de persulfato sódico (NaPS) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 55,1 g de ácido acrílico al reactor durante 2 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 116,9 g de una solución al 50 % de AMPS durante 2 h por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubieron finalizado las adiciones de monómero se añadió una cantidad adicional de 10,2 g de una solución al 10 % de NaPS al reactor y la mezcla de reacción se dejó envejecer a 75 °C durante un periodo adicional de 4 horas después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El contenido de sólidos medido fue de un 38,9 % (115 °C, 60 min).

Se pusieron 552 g de solución de polímero en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 1 l equipado con una barra de agitación magnética. El pH de la solución se aumentó a 8,5 usando una solución al 50 % de NaOH. La mezcla se calentó a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 2,65 g de una solución al 30 % de peróxido de hidrógeno en una sola adición. Después de 15 minutos, se añadió una sola adición adicional de 2,65 g de peróxido de hidrógeno (30 %). La adición se repitió a 30 minutos y a 45 minutos. Al final de las adiciones, la solución se dejó envejecer durante un periodo adicional de 3 h 45 después de lo cual se enfrió y se descargó. La desxantación se confirmó usando análisis por GPC equipado con detección por RI y UV (290 nm).

La masa molar promedio en peso fue de 57250 g/mol y la masa molar promedio en número según se midió mediante la técnica de GPC descrita anteriormente fue de 25450 g/mol. El ácido acrílico residual según se midió por HPLC fue <10 ppm y el monómero AMPS residual fue <20 ppm. El contenido de sólidos fue de un 42,2 % (100 °C, 60 minutos).

30 EJEMPLO 4 (fuera de la invención)

Síntesis del copolímero PAA-b-(AA-stat-AMPS) (DPn 200-28); proporción AA/AMPS 75/25 % en moles)

35 *i. Síntesis del primer bloque PAA (DPn 200)*

En un reactor de doble camisa de 500 ml equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 2,3 g de O-etil-S-(1-metoxicarboniletil)xantato ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$), 11,67 g de etanol, y 11,67 g de agua desionizada. Los contenidos del reactor se calentaron a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 7,5 g de una solución de 5 % en peso de V-50 (diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 389,2 g de una solución al 69,8 % en peso de ácido acrílico al reactor durante 3 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 50,0 g de una solución al 3,7 % en peso de V50 durante 3 h 10 minutos por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubo terminado la alimentación del iniciador, la mezcla de reacción se dejó envejecer a 70 °C durante un periodo adicional de una hora después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a 2,5 usando una solución al 50 % en peso de NaOH. El etanol se retiró de la mezcla de reacción por destilación usando un evaporador rotatorio (temperatura del baño de 50 °C, 120-50 mbar) y se añadió de vuelta agua desionizada para mantener constante la concentración del polímero (aproximadamente un 35 %). El contenido de sólidos medido fue de un 37,6 % (115 °C, 60 min).

50 *ii. Síntesis del segundo bloque AA-s-AMPS (DPn 28; proporción 75/25 % en moles)*

En un reactor de doble camisa de 500 ml equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 290,4 g de una solución al 37,6 % del primer bloque, 1,3 g de ácido acrílico, 2,75 g de una solución al 50 % de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y 36,0 g de agua desionizada. Los contenidos del reactor se calentaron a 75 °C con agitación después de lo cual se añadieron 6,6 g de una solución al 10 % en peso de persulfato sódico (NaPS) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 7,3 g de ácido acrílico al reactor durante 2 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 15,6 g de una solución al 50 % de AMPS durante 2 h por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubieron finalizado las adiciones de monómero se añadió una cantidad adicional de 6,6 g de una solución al 10 % de NaPS al reactor y la mezcla de reacción se dejó envejecer a 75 °C durante un periodo adicional de 4 horas después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El contenido de sólidos medido fue de un 36 % (115 °C, 60 min).

Se pusieron 366 g de solución de polímero en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 1 l equipado con una barra de agitación magnética. El pH de la solución se aumentó a 8,5 usando una solución al 50 % de NaOH. La mezcla se calentó a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 2,02 g de una solución al 30 % de peróxido

de hidrógeno en una sola adición. Después de 15 minutos, se añadió una sola adición adicional de 2,02 g de peróxido de hidrógeno (30 %). La adición se repitió a 30 minutos y a 45 minutos. Al final de las adiciones, la solución se dejó envejecer durante un periodo adicional de 3 h 45 después de lo cual se enfrió y se descargó. La desxantación se confirmó usando análisis por GPC equipado con detección por RI y UV (290 nm).

La masa molar promedio en peso fue de 26410 g/mol y la masa molar promedio en número según se midió mediante la técnica de GPC descrita anteriormente fue de 17770 g/mol. El ácido acrílico residual según se midió por HPLC fue <10 ppm y el monómero AMPS residual fue <20 ppm. El contenido de sólidos fue de un 42,2 % (100 °C, 60 minutos).

EJEMPLO 5

Síntesis del copolímero PAA-b-(AA-stat-SVS) DPn 60-60): proporción AA/SVS 75/25 % en moles)

i. Síntesis del primer bloque PAA (DPn 60)

En un reactor de 1 l de doble camisa equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 7,7 g de O-etil-S-(1-metoxicarboniletil)xantato ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$), 24,1 g de ácido acrílico, 55,4 g de etanol, y 221,5 g de agua desionizada. Los contenidos del reactor se calentaron a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 12,6 g de una solución al 10 % en peso de V-50 (diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 136,6 g de ácido acrílico al reactor durante 3 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 37,8 g de una solución al 10 % en peso de V50 durante 3 h 10 minutos por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubo terminado la alimentación del iniciador, la mezcla de reacción se dejó envejecer a 70 °C durante un periodo adicional de una hora después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a 2,5 pH usando una solución al 50 % en peso de NaOH. El etanol se retiró de la mezcla de reacción por destilación usando un evaporador rotatorio (temperatura del baño de 50 °C, 120-50 mbar) y se añadió de vuelta agua desionizada para mantener constante la concentración del polímero (aproximadamente un 35 %). El contenido de sólidos medido fue de un 37,2 % (115 °C, 60 min).

ii. Síntesis del segundo bloque AA-s-SVS (DPn 60; proporción AA/SVS 75/25 % en moles)

En un reactor de doble camisa de 500 ml equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 206,7 g de una solución al 37,2 % del primer bloque, 5,7 g de ácido acrílico, 13,7 g de una solución al 25 % de sal de sodio de ácido vinilsulfónico (SVS), y 57,6 g de agua desionizada. Los contenidos del reactor se calentaron a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 6,17 g de una solución al 10 % en peso de V50 (diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 51,1 g de ácido acrílico al reactor durante 6 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 122,9 g de una solución al 25 % de SVS durante 6 h por medio de una bomba de jeringa y se añadieron 24,7 g de una solución al 10 % en peso de V50 (diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)) durante 6 h 30 por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubieron finalizado las adiciones de monómero, la mezcla de reacción se dejó envejecer a 70 °C durante un periodo adicional de 2 horas después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El contenido de sólidos medido fue de un 38,9 % (115 °C, 60 min).

Se pusieron 450 g de solución de polímero en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 1 l equipado con una barra de agitación magnética. El pH de la solución se aumentó a 8,5 usando una solución al 50 % de NaOH. La mezcla se calentó a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 6,3 g de una solución al 30 % de peróxido de hidrógeno en una sola adición. Después de 15 minutos, se añadió una sola adición adicional de 6,3 g de peróxido de hidrógeno (30 %). La adición se repitió a 30 minutos y a 45 minutos. Al final de las adiciones, la solución se dejó envejecer durante un periodo adicional de 3 h 45 después de lo cual se enfrió y se descargó. La desxantación se confirmó usando análisis por GPC equipado con detección por RI y UV (290 nm).

La masa molar promedio en peso fue de 11420 g/mol y la masa molar promedio en número según se midió mediante la técnica de GPC descrita anteriormente fue de 7599 g/mol. El ácido acrílico residual según se midió por HPLC fue de 232. El contenido de sólidos fue de un 36,1 % (100 °C, 60 minutos).

EJEMPLO 6 (fuera de la invención)

Síntesis del copolímero PAA-stat-AMPS (DPn 60; proporción AA/AMPS 75/25 % en moles)

En un reactor de doble camisa de 500 ml equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 2,8 g de O-etil-S-(1-metoxicarboniletil)xantato ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$), 12,6 g de etanol, y 12,6 g de agua desionizada. Los contenidos del reactor se calentaron a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 5,95 g de una solución al 10 % en peso de V-50 (diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de una mezcla de 46 g de ácido acrílico y 97,5 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) al 50 % en peso y 105,6 g de agua desionizada al reactor durante 3 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 17,9 g de una solución al 10 % en peso de V50 diluida en 32,1 g de agua desionizada durante 3 h 10 minutos por medio de una bomba de jeringa. Una

vez hubo terminado la alimentación del iniciador, la mezcla de reacción se dejó envejecer a 70 °C durante un periodo adicional de una hora después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a 2,5 pH usando una solución al 50 % en peso de NaOH. El etanol se retiró de la mezcla de reacción por destilación usando un evaporador rotatorio (temperatura del baño de 50 °C, 120-50 mbar) y se añadió de vuelta agua desionizada para mantener constante la concentración del polímero (aproximadamente 30 %). El contenido de sólidos medido fue de un 32,2 % (115 °C, 60 min).

Se pusieron 100 g de solución de polímero en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 ml equipado con una barra de agitación magnética. El pH de la solución se aumentó a 8,5 usando una solución al 50 % de NaOH. La mezcla se calentó a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 1,3 g de una solución al 30 % de peróxido de hidrógeno en una sola adición. Después de 15 minutos, se añadió una sola adición adicional de 1,3 g de peróxido de hidrógeno (30 %). La adición se repitió a 30 minutos y a 45 minutos. Al final de las adiciones, la solución se dejó envejecer durante un periodo adicional de 3 h 45 después de lo cual se enfrió y se descargó. La desxantación se confirmó usando análisis por GPC equipado con detección por RI y UV (290 nm).

La masa molar promedio en peso fue de 8378 g/mol y la masa molar promedio en número según se midió mediante la técnica de GPC descrita anteriormente fue de 5389 g/mol. El ácido acrílico residual según se midió por HPLC fue <10 ppm y el monómero AMPS residual fue <20 ppm. El contenido de sólidos fue de un 34,5 % (115 °C, 60 minutos)

EJEMPLO 7

Síntesis del copolímero PAA-b-(AA-stat-AMPS) (DPn 60-60; proporción AA/AMPS 50/50 % en moles)

i. Síntesis del primer bloque PAA (DPn 60, Mn_t 4533 g/mol)

En un reactor de doble camisa de 500 ml equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 6,3 g de O-etil-S-(1-metoxicarboniletil)xantato ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$), 56,4 g de etanol, y 225,7 g de agua desionizada y 19,5 g de ácido acrílico. Los contenidos del reactor se calentaron a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 13,2 g de una solución al 10 % en peso de V-50 (diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 110,3 g de ácido acrílico al reactor durante 3 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 39,7 g de una solución al 10 % en peso de V50 durante 3 h 10 minutos por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubo terminado la alimentación del iniciador, la mezcla de reacción se dejó envejecer a 70 °C durante un periodo adicional de una hora después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a 2,5 usando una solución al 50 % en peso de NaOH. El etanol se retiró de la mezcla de reacción por destilación usando un evaporador rotatorio (temperatura del baño de 50 °C, 120-50 mbar) y se añadió de vuelta agua desionizada para mantener constante la concentración del polímero (aproximadamente un 30 %). El contenido de sólidos medido fue de un 31,3 % (115 °C, 60 min).

ii. Síntesis del segundo bloque AA-s-AMPS (DPn 60; proporción AA/AMPS 50/50 % en moles)

En un reactor de doble camisa de 500 ml equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 151,6 g de una solución al 31,3 % del primer bloque, 3,24 g de ácido acrílico, 20,6 g de una solución al 50 % de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y 25,3 g de agua desionizada. Los contenidos del reactor se calentaron a 75 °C con agitación después de lo cual se añadieron 5,7 g de una solución al 10 % en peso de persulfato sódico (NaPS) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 18,4 g de ácido acrílico al reactor durante 2 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 116,9 g de una solución al 50 % de AMPS durante 2 h por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubieron finalizado las adiciones de monómero se añadió una cantidad adicional de 5,7 g de una solución al 10 % de NaPS al reactor y la mezcla de reacción se dejó envejecer a 75 °C durante un periodo adicional de 4 horas después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El contenido de sólidos medido fue de un 44,7 % (115 °C, 60 min).

Se pusieron 150 g de solución de polímero en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 500 ml equipado con una barra de agitación magnética. El pH de la solución se aumentó a 8,5 usando una solución al 50 % de NaOH. La mezcla se calentó a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 1,8 g de una solución al 30 % de peróxido de hidrógeno en una sola adición. Después de 15 minutos, se añadió una sola adición adicional de 1,8 g de peróxido de hidrógeno (30 %). La adición se repitió a 30 minutos y a 45 minutos. Al final de las adiciones, la solución se dejó envejecer durante un periodo adicional de 3 h 45 después de lo cual se enfrió y se descargó. La desxantación se confirmó usando análisis por GPC equipado con detección por RI y UV (290 nm).

La masa molar promedio en peso fue de 19430 g/mol y la masa molar promedio en número según se midió mediante la técnica de GPC descrita anteriormente fue de 13040 g/mol. El ácido acrílico residual según se midió por HPLC fue <10 ppm y el monómero AMPS residual fue <20 ppm. El contenido de sólidos fue de un 38 % (115 °C, 60 minutos).

EJEMPLO 8Síntesis del copolímero PAA-b-(AA-stat-AMPS) (DPn 60-80; proporción AA/AMPS 50/50 % en moles)5 i. Síntesis del primer bloque PAA (DPn 60, Mn, 4533 g/mol)

En un reactor de doble camisa de 500 ml equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 6,3 g de O-etil-S-(1-metoxicarboniletil)xantato ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{S}(\text{C}=\text{S})\text{OEt}$), 56,4 g de etanol, y 225,7 g de agua desionizada y 19,46 g de ácido acrílico. Los contenidos del reactor se calentaron a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 13,2 g de una solución al 10 % en peso de V-50 (diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida)) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 110,3 g de ácido acrílico al reactor durante 3 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 39,7 g de una solución al 10 % en peso de V50 durante 3 h 10 minutos por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubo terminado la alimentación del iniciador, la mezcla de reacción se dejó envejecer a 70 °C durante un periodo adicional de una hora después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El pH de la mezcla de reacción se ajustó a continuación a 2,5 usando una solución al 50 % en peso de NaOH. El etanol se retiró de la mezcla de reacción por destilación usando un evaporador rotatorio (temperatura del baño de 50 °C, 120-50 mbar) y se añadió de vuelta agua desionizada para mantener constante la concentración del polímero (aproximadamente un 30 %). El contenido de sólidos medido fue de un 31,3 % (115 °C, 60 min).

20 ii. Síntesis del segundo bloque AA-s-AMPS (DPn 80; proporción AA/AMPS 50/50 % en moles)

En un reactor de doble camisa de 500 ml equipado con agitador mecánico y condensador de reflujo se añadieron 113,7 g de una solución al 31,3 % del primer bloque, 3,24 g de ácido acrílico, 20,6 g de una solución al 50 % de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), y 80,93 g de agua desionizada. Los contenidos del reactor se calentaron a 75 °C con agitación después de lo cual se añadieron 4,3 g de una solución al 10 % en peso de persulfato sódico (NaPS) en una sola adición. Inmediatamente después de eso, se añadió una alimentación de 18,4 g de ácido acrílico al reactor durante 2 h por medio de una bomba de jeringa. Al mismo tiempo se añadieron 116,9 g de una solución al 50 % de AMPS durante 2 h por medio de una bomba de jeringa. Una vez hubieron finalizado las adiciones de monómero se añadió una cantidad adicional de 4,3 g de una solución al 10 % de NaPS al reactor y la mezcla de reacción se dejó envejecer a 75 °C durante un periodo adicional de 4 horas después de lo cual se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El contenido de sólidos medido fue de un 38,2 % (115 °C, 60 min).

Se pusieron 156,8 g de solución de polímero en un matraz de fondo redondo de dos bocas de 500 ml equipado con una barra de agitación magnética. El pH de la solución se aumentó a 8,5 usando una solución al 50 % de NaOH. La mezcla se calentó a 70 °C con agitación después de lo cual se añadieron 1,2 g de una solución al 30 % de peróxido de hidrógeno en una sola adición. Después de 15 minutos, se añadió una sola adición adicional de 1,2 g de peróxido de hidrógeno (30 %). La adición se repitió a 30 minutos y a 45 minutos. Al final de las adiciones, la solución se dejó envejecer durante un periodo adicional de 3 h 45 después de lo cual se enfrió y se descargó. La desxantación se confirmó usando análisis por GPC equipado con detección por RI y UV (290 nm).

La masa molar promedio en peso fue de 28050 g/mol y la masa molar promedio en número según se midió mediante la técnica de GPC descrita anteriormente fue de 18340 g/mol. El ácido acrílico residual según se midió por HPLC fue <10 ppm y el monómero AMPS residual fue <20 ppm. El contenido de sólidos fue de un 38 % (115 °C, 60 minutos).

45 EJEMPLO 9Rendimiento del copolímero de la invención en una composición ADW

50 Se sometieron a ensayo diferentes polímeros o copolímeros (véase la Tabla 1 posterior) para su efecto antiformación de película para el lavado de dos artículos de cristal en un lavavajillas automático.

Ensayo de efecto antiformación de película

55 El artículo de cristal se debería lavar perfectamente antes de someterse a ensayo. Los artículos de cristal (comercializados por CHOMETTE FAVOR con la referencia Islande 33 cl) se limpiaron inicialmente con un detergente altamente alcalino, que es una mezcla de un 55 % de tripolifosfato sódico (STPP) y un 45 % de metasilicato sódico. A continuación, los artículos de cristal se limpiaron con ácido cítrico para retirar la alcalinidad.

60 Se debería comprobar en una cabina de luz que cada artículo de cristal está completamente exento de manchas y película antes de su uso

Después de este prelavado, se evalúa la formación de película de los artículos de cristal limpios en 8, usando una escala de 1-10 en la que 1 es completamente cubierto por una película calcárea pesada y 10 es transparente (dependiendo de la composición o el espesor, otros artículos de cristal podrían ser más transparentes que estos artículos de cristal y conseguir una formación de película de 10).

ES 2 671 030 T3

A continuación, se ponen los dos artículos de cristal limpios en la bandeja superior de un lavavajillas automático Miele G 646 SC Plus Prima.

5 Se procesan tres ciclos de ADW para una evaluación, con la introducción de 50 g de suciedad congelada y 20 g de detergente en cada ciclo a 55 °C.

La suciedad consiste, en porcentaje en peso, en un 70 % de agua, un 5 % de leche, un 2,5 % de mostaza, un 2,5 % de salsa ketchup, un 2,5 % de salsa de carne, un 0,5 % de almidón de patata, un 0,4 % de ácido benzoico, un 10 % de margarina, y un 5 % de yema de huevo.

10 Un programa de lavado normal consiste en un lavado principal a 55 °C seguido de dos aclarados calentados (65 °C) y un ciclo seco calentado. La dureza del agua se ajustó a 35° TH. Este agua contiene una proporción molar de Ca:Mg de 3:1 (dado que las sales usadas son $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 400 mg/l de NaHCO_3 .

15 Los diferentes polímeros o copolímeros (véase la Tabla 1 posterior) se someten a ensayo en forma líquida y se añaden cinco minutos después de una formulación comercial, es decir, en el presente ejemplo, un comprimido de detergente exento de P comercializado con el nombre Finish Quantum para el mercado de Estados Unidos de América.

20 La concentración del polímero o copolímero o la mezcla de polímeros o copolímeros es un 5 % en peso de la mezcla total. Se dosifican 20,0 g de detergente a través de la taza dispensadora del lavavajillas automático.

25 Después de la finalización de los tres programas de lavado, se evaluó visualmente el aspecto de los artículos de cristal lavados usando una cabina de luz, método inspirado por la norma ASTM Método D3556 85. La cabina de luz es básicamente una habitación oscurecida en la que los artículos de cristal se colocan en bandejas y se iluminan desde el interior para desvelar manchas o película. Todas las superficies interiores de la cabina de luz son de color negro, de modo que la única luz presente es la que pasa a través de los vasos.

30 Los artículos de cristal lavados se puntuaron (véase la Tabla 1 posterior, columna "Formación de película") usando la escala de 1-10 en la que 1 es completamente cubierto por una película calcárea pesada y 10 es transparente.

Resultados

35 Los resultados se registran en la Tabla 1 posterior.

Polímeros usados	Química	Formación de película
Control (sin aditivos)		3
Acusol 587D de Dow	AA/AMPS estadístico 80/20 Mw = 18700 g/mol 5 % de activo/comp.	3-4
Homopolímero (ejemplo 1)	pAA DPn = 60 5 % de activo/comp.	3
Copolímero estadístico (ejemplo 6)	pAA/AMPS 75/25 DPn = 60 5 % de activo/comp.	3-4
Copolímero en dibloque (de acuerdo con la invención) (ejemplo 2)	pAA - b - (pAA/AMPS 75/25) DPn = 60-60 5 % de activo/comp.	4-5
Mezcla de homopolímero (ejemplo 1) y copolímero estadístico (ejemplo 6)	pAA DPn = 60 2,1 % de act./comp. y pAA/AMPS 75/25 DPn = 60 2,9 % de act./comp.	3-4

TABLA 1

40 Este ejemplo demuestra claramente la capacidad del copolímero de la invención (es decir PAA-b-P(AA-s-AMPS 75/25)) para suministrar beneficios de aspecto al cristal superiores a los de los copolímeros estadísticos y homopolímeros actuales o una mezcla de los mismos. El copolímero de la invención proporciona claramente un

efecto antifilmación de película superior a cualquiera que se pueda proporcionar por los polímeros antiincrustantes actuales.

EJEMPLO 10

5 El rendimiento antifilmación de película de un copolímero en dibloque de la invención se compara con los rendimientos de otros copolímeros en dibloque que no cumplen con las especificidades de la invención.

10 El protocolo para someter a ensayo el efecto antifilmación de película es el mismo que se ha descrito en el ejemplo 9 anterior (véase la Tabla 2 posterior, columna "Formación de película"). Las formulaciones comerciales que se usaron para este ejemplo son los comprimidos exentos de P Finish Quantum del mercado de los Estados Unidos de América.

15 Los resultados se registran en la Tabla 2 posterior.

Polímeros usados	Química	Formación de película
Control (sin aditivos)	-	3
Copolímero en dibloque (fuera de la invención) (ejemplo 4)	pAA - b - (pAA/AMPS 75/25) DPn = 200 - 28 5 % de activo/comp.	3
Copolímero en dibloque (de acuerdo con la invención) (ejemplo 2)	pAA - b - (pAA/AMPS 75/25) DPn = 60-60 5 % de activo/comp.	4-5
Copolímero en dibloque (de acuerdo con la invención) (ejemplo 3)	pAA - b - (pAA/AMPS 75/25) DPn = 60 - 200 5 % de activo/comp.	5

TABLA 2

20 Este ejemplo demuestra claramente el efecto del grado de polimerización para cada bloque en los rendimientos en la formación de película. Un DPn demasiado alto (200) para el bloque de ácido acrílico tiene un impacto adverso en la formación de película. Por el contrario, un DPn alto para el bloque AA-s-AMPS mejora el efecto antifilmación de película.

EJEMPLO 11

25 El rendimiento antifilmación de película de un copolímero en dibloque de la invención se compara con los rendimientos de polímeros o copolímeros que no cumplen con las especificidades de la invención.

30 El protocolo para someter a ensayo el efecto antifilmación de película es el mismo que se ha descrito en el ejemplo 9 anterior (véase la Tabla 3 posterior, columna "Formación de película"). Las formulaciones comerciales que se usaron para este ejemplo son los comprimidos exentos de P Univert.

Los resultados se registran en la Tabla 3 posterior.

Polímeros usados	Química	Formación de película
Control (sin aditivos)	-	5
Acusol 587D de Dow	AA/AMPS estadístico 80/20 Mw = 18700 g/mol 5 % de activo/comp.	5
Copolímero en dibloque (de acuerdo con la invención) (ejemplo 2)	pAA - b - (pAA/AMPS 75/25) DPn = 60-60 5 % de activo/comp.	6
Copolímero en dibloque (de acuerdo con la invención) (ejemplo 7)	pAA - b - (pAA/AMPS 50/50) DPn = 60-60 5 % de activo/comp.	6

TABLA 3

35

EJEMPLO 12

5 El protocolo para someter a ensayo el efecto antiformación de película es el mismo que se ha descrito en el ejemplo 9 anterior (véase la Tabla 4 posterior, columna "Formación de película"). Las formulaciones comerciales que se usaron para este ejemplo son los comprimidos exentos de P Univert. Los resultados se registran en la Tabla 4 posterior.

Polímeros usados	Química	Formación de película
Control (sin aditivos)	-	5
Acusol 587D de Dow	AA/AMPS estadístico 80/20 Mw = 18700 g/mol 5 % de activo/comp.	5
Copolímero en dibloque (de acuerdo con la invención) (ejemplo 2)	pAA - b - (pAA/AMPS 75/25) DPn = 60-60 5 % de activo/comp.	6
Copolímero en dibloque (de acuerdo con la invención) (ejemplo 5)	pAA - b - (pAA/SVS 75/25) DPn = 60-60 5 % de activo/comp.	7

TABLA 4

10 EJEMPLO 13

15 El protocolo para someter a ensayo el efecto antiformación de película es el mismo que se ha descrito en el ejemplo 9 anterior (véase la Tabla 5 posterior, columna "Formación de película"). La formulación comercial que se usó para este ejemplo es el gel todo en uno SUN Turbo.

Los resultados se registran en la Tabla 5 posterior.

Polímeros usados	Química	Formación de película
Control (sin aditivos)	-	2-3
Acusol 587D de Dow	AA/AMPS estadístico 80/20 Mw= 18700 g/mol 5 % de activo/detergente	5
Copolímero en dibloque (de acuerdo con la invención) (ejemplo 2)	pAA - b - (pAA/AMPS 75/25) DPn = 60-60 5 % de activo/comp.	6
Mezcla de homopolímero (ejemplo 1) y copolímero estadístico (ejemplo 6)	pAA DPn = 60 2,1 % de activo/detergente y pAA/AMPS 75/25, DPn = 60 2,9 % de activo/detergente	5

TABLA 5

20 Este ejemplo demuestra claramente la capacidad del copolímero de la invención (es decir PAA-b-P(AA-s-AMPS 75/25)) para suministrar beneficios de aspecto al cristal superiores a los proporcionados por copolímeros estadísticos disponibles en el mercado o por la mezcla del homopolímero y el copolímero estadístico en una formulación de gel exenta de P.

25 Este ejemplo también ilustra que los copolímeros de la invención se pueden usar en diferentes formas de detergente.

EJEMPLO 14

30 El polímero en dibloque de la invención se somete a ensayo en combinación con Mirapol SURF-S-480PF en los efectos antiformación de película y antiformación de manchas.

Mirapol SURF S 480PF se conoce como un copolímero adyuvante del aclarado que evita la formación de gotitas después del aclarado y, de ese modo, da como resultado un cristal transparente sin ninguna mancha.

5 En este ejemplo, la formación de manchas y la formación de película se evalúan ambas después de 3 ciclos de lavado.

Los artículos de cristal lavados se puntuaron usando una escala de 1-10 en la que 1 es completamente cubierto con manchas o una película calcárea pesada y 10 es transparente. La formulación comercial que se usó para este ejemplo es el gel todo en uno SUN Turbo.

10 Los resultados se registran en la Tabla 6 posterior.

Polímeros usados	Química	Formación de película	Formación de manchas
Control (sin aditivos)	-	2-3	1
Acusol 587D de Dow	AA/AMPS estadístico 80/20 Mw = 18700 g/mol 5 % de activo/detergente	5	1
Mirapol Surf S 480 PF	Copolímero anfótero 0,4 % de activo/detergente	2	7
Copolímero en dibloque (de acuerdo con la invención) (ejemplo 2)	pAA - b - (pAA/AMPS 75/25) DPn = 60-60 5 % de activo/detergente	6	1
Mezcla de Mirapol SURF S 480 PF y copolímero en dibloque de la invención	0,4 % de activos de Mirapol + 5 % de activos de dibloque (pAA - b - (pAA/AMPS 75/25) DPn = 60 - 60)	5	5

TABLA 6

15 Este ejemplo demuestra claramente el efecto de la mezcla de un copolímero adyuvante del aclarado tal como Mirapol 480PF y un copolímero de acuerdo con la invención; la mezcla mejora el brillo del cristal, y se observan menor formación de película y menor formación de manchas en comparación con la formulación de gel comercial.

20 EJEMPLO 15

Rendimiento del copolímero de la invención en una composición ADW.

25 Se sometieron a ensayo diferentes polímeros (véase la Tabla 7 posterior) en dos tipos diferentes de artículos de cristal para su efecto antifilmación de película para el lavado de artículos de cristal en un lavavajillas automático después de 30 ciclos.

Ensayo del efecto antifilmación de película

30 El artículo de cristal se debería lavar perfectamente antes de someterse a ensayo, y se limpió inicialmente con un detergente altamente alcalino. A continuación, los artículos de cristal se limpiaron con ácido cítrico para retirar la alcalinidad.

35 Se debería comprobar en una cabina de luz que cada artículo de cristal está completamente exento de manchas y película antes de su uso

Después de este prelavado, se evalúa la formación de película de los artículos de cristal limpios en 10, usando una escala de 1-10 en la que 1 es completamente cubierto por una película calcárea pesada y 10 es transparente.

40 A continuación, se ponen los artículos de cristal limpios en un lavavajillas automático Miele G 1355 SC.

Se procesan 30 ciclos de ADW en máquinas automáticas para una evaluación, con la introducción de 50 g de suciedad y 20 g de detergente en cada ciclo a 50 °C, programa Turbo.

45 La suciedad consiste, en porcentaje en peso, en un 70 % de agua, un 5 % de leche, un 2,5 % de mostaza, un 2,5 % de salsa ketchup, un 2,5 % de salsa de carne, un 0,5 % de almidón de patata, un 0,4 % de ácido benzoico, un 10 % de margarina, y un 5 % de yema de huevo.

ES 2 671 030 T3

La dureza del agua se ajustó a 35° TH (21° dH). Este agua contiene una proporción molar de Ca:Mg de 3:1 (dado que las sales usadas son $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 400 mg/l de NaHCO_3 .

5 Los diferentes polímeros o copolímeros (véase la Tabla 7 posterior) se someten a ensayo en forma líquida y se añaden en una fórmula de laboratorio exenta de P de Henkel que no contiene ningún polímero.

La concentración del polímero o copolímero o la mezcla de polímeros o copolímeros es un 5 % en peso de la mezcla total. Se dosifican 20,0 g de detergente a través de la taza dispensadora del lavavajillas automático.

10 Después de la finalización de los treinta programas de lavado, se evaluó visualmente el aspecto de los artículos de cristal lavados usando una cabina de luz, método inspirado por la norma ASTM Método D3556 85. La cabina de luz es básicamente una habitación oscurecida en la que los artículos de cristal se colocan en bandejas y se iluminan desde el interior para desvelar manchas o película. Todas las superficies interiores de la cabina de luz son de color negro, de modo que la única luz presente es la que pasa a través de los vasos.

15 Los artículos de cristal lavados se puntuaron usando la escala de 1-10 en la que 1 es completamente cubierto por una película calcárea pesada y 10 es transparente.

Resultados

20 Los resultados se registran en la Tabla 7 posterior.

Polímeros usados	Química	Formación de película	
		Artículo de cristal 1	Artículo de cristal 2
Ninguno (control)	-	2,0	2,0
Polímero de referencia	De tipo poliacrilato > 8 % de activo/comp.	5,0	5,0
Copolímero en dibloque (de acuerdo con la invención) (ejemplo 8)	pAA - b - (pAA/AMPS 50/50) DPn = 60-80 5 % de activo/comp.	6,0	6,0

TABLA 7

25 Este ejemplo demuestra claramente la capacidad del copolímero de la invención (es decir PAA-b-P(AA-s-AMPS 50/50)) para suministrar beneficios de aspecto al cristal con una baja dosificación en comparación con un polímero de referencia disponible en el mercado.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero que comprende unidades de tipo A que proceden de monómeros de ácido carboxílico y unidades de tipo B que proceden de monómeros de ácido sulfónico, representando dichas unidades de tipo A y B más de un 80 % en moles de los moles totales de unidades en el copolímero, caracterizado por que comprende al menos:
- un primer bloque formado por al menos un 95 % en moles de unidades de tipo A y que tiene un grado de polimerización DP_1 comprendido entre 5 y 150; y
 - un segundo bloque formado por al menos un 95 % en moles de unidades de tipo A y B con una proporción molar de unidades de tipo A con respecto a unidades de tipo B que es mayor o igual que 1, en el que dichas unidades de tipo A y unidades de tipo B están distribuidas estadísticamente, teniendo dicho segundo bloque un grado de polimerización DP_2 tal que $DP_2/DP_1 \geq 1$.
2. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción DP_2/DP_1 es menor o igual que 1.000, en particular menor o igual que 500, más particularmente menor o igual que 200 y preferentemente menor o igual que 10.
3. Copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el primer bloque tiene un grado de polimerización DP_1 mayor o igual que 10, en particular mayor o igual que 20, más particularmente comprendido entre 30 y 100, especialmente entre 40 y 80 y en particular entre 50 y 65.
4. Copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el segundo bloque tiene un grado de polimerización DP_2 menor o igual que 2.000, en particular menor o igual que 1.000, más particularmente comprendido entre 40 y 500 y en particular entre 50 y 250.
5. Copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción molar de unidades de tipo A con respecto a unidades de tipo B en el segundo bloque varía de 50/50 a 90/10, en particular de 50/50 a 80/20.
6. Copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las unidades de tipo A proceden de monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cloro-acrílico, ácido bromoacrílico, ácido bromometilacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido beta-metilacrílico, ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido beta-carboxietilacrílico, ácido sórbico, ácido alfa-clorosórbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido p-clorocinámico, ácido beta-estirilacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, ácido vinilbenzoico, ácido penténico, ácido propilacrílico, ácido acetamidoacrílico, ácido maleimidopropilcarboxílico y las mezclas de los mismos.
7. Copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dichas unidades de tipo A del primer bloque son idénticas a dichas unidades de tipo A del segundo bloque.
8. Copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las unidades de tipo A del primer bloque y/o el segundo bloque proceden de monómero de ácido acrílico.
9. Copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las unidades de tipo B proceden de monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 3-metilacrilamido-2-hidroxiopropanosulfónico, ácido (met)alilsulfónico, ácido 1-aliloxi-2-hidroxiopropanosulfónico, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido (met)aliloxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propeniloxi)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propeno-1-sulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilsulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilmetacrilamida, las sales solubles en agua de los mismos, y las mezclas de los mismos.
10. Copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las unidades de tipo B proceden de monómero de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato o monómero de vinilsulfonato sódico, en particular de monómero de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato.
11. Copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dichas unidades de tipo A proceden de monómero de ácido acrílico y dichas unidades de tipo B proceden de monómero de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato.
12. Copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que es un copolímero en dibloque que consiste en un primer bloque y un segundo bloque como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

13. Copolímero de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado por que dicho copolímero en dibloque consiste en:

- 5
- un primer bloque que procede de monómeros de ácido acrílico con un grado de polimerización DP_1 comprendido entre 50 y 65, en particular aproximadamente 60; y
 - un segundo bloque que es un bloque estadístico que procede de monómeros de ácido acrílico (AA) y 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato (AMPS) con una proporción molar de unidades de AA con respecto a unidades de AMPS comprendida entre 50/50 y 80/20, teniendo dicho segundo bloque un grado de polimerización DP_2 comprendido entre 50 y 250, en particular aproximadamente 60.
- 10

14. Composición de detergente, en particular una composición de detergente para lavado de vajilla automático (ADW), que comprende al menos un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

- 15
15. Composición de acuerdo con la reivindicación precedente, comprendiendo dicha composición de un 0,001 a un 10 % en peso de dicho copolímero con respecto al peso total de la composición, en particular de un 0,01 a un 10 % en peso, más particularmente de un 0,1 a un 9 % en peso, preferentemente de un 0,2 a un 8 % en peso, y más preferentemente de un 0,5 a un 7 % en peso.

- 20
16. Uso de al menos un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en una composición de detergente, en particular una composición de detergente para lavado de vajilla automático, para prevenir, limitar o eliminar los fenómenos de formación de película.