

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 887**

51 Int. Cl.:

**C08F 122/02** (2006.01)

**C12P 7/44** (2006.01)

**C08F 2/38** (2006.01)

**C08F 122/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.2014 PCT/US2014/072351**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15100412**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2014 E 14873668 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 3087109**

54 Título: **Composiciones acuosas solubles de polímeros de ácido poliitacónico seleccionados**

30 Prioridad:

**26.12.2013 US 201361920894 P**

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

**13.02.2019**

73 Titular/es:

**ITACONIX CORPORATION (100.0%)  
2 Marin Way  
Stratham, NH 03885, US**

72 Inventor/es:

**VINCE, MARTIN;  
AUGUSTYNIAK, ANITA;  
DURANT, YVON y  
SHAW, JOHN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 699 887 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones acuosas solubles de polímeros de ácido poliitacónico seleccionados

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a composiciones acuosas solubles que comprenden sales de metal de resinas de ácido poliitacónico (PIA) seleccionadas. Más específicamente, la invención se refiere a soluciones solubles de sales de zinc de ácido poliitacónico en las que se ajustan el PM del polímero, la tacticidad de polímero, la relación en peso entre zinc y polímero, la concentración de zinc y polímero en la composición acuosa y el pH para proporcionar un mejor rendimiento para varias aplicaciones del consumidor identificadas.

**Antecedentes**

10 La polimerización de monómeros de tipo vinilo que contienen funcionalidad ácido carboxílico pendiente ha presentado siempre ciertos retos únicos. Por ejemplo, en la Patente estadounidense No. 5.223.592 se notifica que un aspecto crítico es proporcionar una completa neutralización de un monómero de tipo ácido itacónico antes de llevar a cabo la reacción de polimerización, en la que la completa neutralización se identifica como tener dos moles de base neutralizadora por cada mol de ácido itacónico. La Patente estadounidense No. 5.336.744 notifica que los  
15 polímeros de ácido itacónico se forman en un alto grado de conversión a través de un proceso de polimerización acuosa de solución de monómero parcialmente neutralizada, agua, ion metálico polivalente e iniciador.

La Patente estadounidense No. 7.910.676 se refiere a procedimientos y polímeros a base de monómeros de tipo vinilo que contienen grupos ácido carboxílico pendientes y funcionalidad de grupo éster. La Patente estadounidense No. 7.910.677 se refiere a detergentes formados de dichos polímeros y la Patente estadounidense No. 7.915.365 se refiere a materiales absorbentes también formados a partir de dichos polímeros. La Patente estadounidense No. 8.227.560 se refiere a polímeros que también tienen grupos ácido carboxílico pendientes y/o funcionalidad éster y en los que el polímero indica tríadas de <sup>13</sup>C-RMN que tienen una sindiotacticidad superior a 58 %.

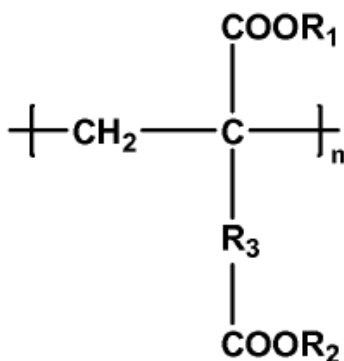
La Patente estadounidense No. 4.238.477 cita composiciones para prevenir y controlar el mal aliento en las que se emplea una combinación de un compuesto de zinc y un polímero aniónico. La Patente estadounidense No. 4.425.321 cita composiciones desodorantes que comprenden zinc y poliácidos de varias estructuras indicadas.

El documento US2011/0224393 desvela la preparación de polímeros de monómeros de tipo vinilo que puede contener grupos ácido carboxílico pendientes y opcionalmente funcionalidad de tipo éster.

El documento US2012/0258510 se refiere a la recuperación de polímeros de monómeros de tipo vinilo que puede contener grupos ácido carboxílico pendientes pudiéndose presentar dichos grupos en forma de sal metálica.

**Sumario**

30 Una composición acuosa soluble de una sal de zinc de un poliácido que comprende las siguientes unidades de repetición:



35 en las que **R<sub>1</sub>** y **R<sub>2</sub>** se seleccionan entre un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo aromático, o un grupo alquilo cíclico o un poliéter y combinaciones de los mismos y **R<sub>3</sub>** pueden seleccionarse entre un grupo alquilo, funcionalidad aromática, funcionalidad heteroaromática, grupo alquilo cíclico, grupo heterocíclico o combinaciones de los mismos, en la que al menos 50 % en moles de **R<sub>1</sub>** y **R<sub>2</sub>** son un átomo de hidrógeno para proporcionar funcionalidad ácido carboxílico para la formación de sal de zinc y el poliácido se caracteriza por tener:

40 (1) tríadas de <sup>13</sup>C RMN que tienen una sindiotacticidad superior a 58,0 %; y  
(2) el valor de **n** para la unidad de repetición indicada proporciona un peso molecular promedio en número (Mn) de 500-5000;

en las que la relación en peso de Zn al poliácido está en el intervalo de 0,01-0,15 y la concentración del poliácido en la composición acuosa es 5-15 % en peso y la concentración de Zn en la solución acuosa es 0,5-2,0 % en peso y el pH de dicha composición está en el intervalo de 3,0 - 11,0,

### Breve descripción de los dibujos

5 Las características mencionadas y otras características de la divulgación y la manera para conseguirlas se pondrá de manifiesto y se entenderá mejor haciendo referencia a la siguiente descripción de las realizaciones descritas en el presente documento tomadas en conjunto con los dibujos adjuntos, en los que:

**FIG. 1** presenta los espectros de  $^1\text{H}$  RMN 400 MHz de poli(ácido itacónico) en  $\text{D}_2\text{O}$  que corresponden a la Síntesis A;

10 **FIG. 2** presenta los espectros de  $^1\text{H}$  RMN 400 MHz de monómero de ácido itacónico en  $\text{D}_2\text{O}$ ;

**FIG. 3** presenta los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN 400 MHz de poli(ácido itacónico) en  $\text{D}_2\text{O}$  que corresponden a la Síntesis A; y

**FIG. 4** presentan los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN 400 MHz de ácido itacónico.

15 **FIG. 5** presenta los espectros  $^1\text{H}$  de RMN 400 MHz de poli(ácido itacónico) en  $\text{D}_2\text{O}$  que corresponde al Ejemplo 1.

**FIG 6a** presenta los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN 400 MHz de poli(ácido itacónico) en el desplazamiento químico/ppm de 187 a 175 que corresponde al Ejemplo 1.

**FIG. 6b** presenta los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN 400 MHz de poli(ácido itacónico) en el desplazamiento químico/ppm de 56 a 38 que corresponde al Ejemplo 1.

### 20 Descripción detallada

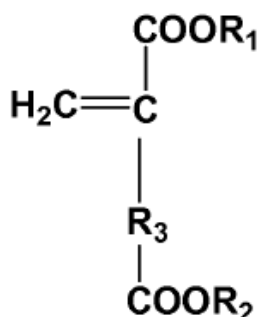
A lo largo de la descripción, los mismos números y letras de referencia indican la estructura correspondiente en todas las vistas. Asimismo, cualquier característica(s) de una realización ilustrativa en particular puede aplicarse igualmente a cualquier realización(es) ilustrativa(s) de la presente memoria descriptiva según sea adecuado. Es decir, las características entre distintas realizaciones ilustrativas descritas en el presente documento son

25 indistintamente adecuadas y no exclusivas.

Se podrá apreciar que la presente divulgación no está limitada en su aplicación a los detalles de la construcción y la disposición de componentes expuesta en la siguiente descripción o que se ilustra en los dibujos. Las realizaciones del presente documento pueden dar cabida a otras realizaciones y se pueden poner en práctica o llevarse a cabo de varias formas. Asimismo, puede apreciarse que las expresiones y términos utilizados en el presente documento

30 tienen como fin la descripción y no se deberán interpretar como exhaustivas. Se pretende que el uso de "que incluye", "que comprende" o "que tiene" y sus variaciones en el presente documento abarque todos los artículos enumerados a continuación y equivalentes de los mismos, así como otros artículos.

Los monómeros adecuados para la polimerización en el presente documento incluyen monómeros de tipo vinilo que tienen la siguiente estructura general:



35 en la que  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  se seleccionan entre un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo (p.ej.  $-(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ ) en el que n tiene un valor de 1-18), o un grupo aromático, o un grupo alquilo cíclico o a poliéter, y combinaciones de los mismos. Asimismo,  $\text{R}_3$  puede seleccionarse entre un grupo alquilo, funcionalidad aromática, funcionalidad heteroaromática, grupo alquilo cíclico, grupo heterocíclico o combinaciones de los mismos, en el que al menos un 50 % en moles de

40  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son un átomo de hidrógeno para proporcionar funcionalidad ácido carboxílico. Por otra parte, en una realización particularmente preferente,  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  son ambos átomos de hidrógeno, que por tanto proporcionan el monómero conocido generalmente como ácido itacónico.

Puede entenderse que un grupo alquilo incluye combinaciones de carbono e hidrógeno, incluyendo uniones carbono-carbono insaturadas, que son propensas a la polimerización, como pueda ser polimerización de radicales.

45 Asimismo, el número de átomos de carbono en el grupo alquilo, tal como se ha aludido, puede oscilar entre 1 y 18, incluyendo todos los valores en el intervalo en incrementos de 1 carbono. Por otra parte, la referencia a funcionalidad heteroaromática puede entenderse como la referencia a un anillo aromático que contiene un

heteroátomo (p.ej., nitrógeno, oxígeno, azufre o fósforo) y la referencia a un grupo heterocíclico puede entenderse como la referencia a una estructura de anillo de carbonos no aromático que contiene también uno o más heteroátomos.

5 Por otra parte, debe advertirse que los monómeros de tipo vinilo con la estructura que se ha indicado, cuando están en forma ácida, pueden neutralizarse opcionalmente, parcial o completamente, con una base como por ejemplo bases inorgánicas monovalentes, p.ej.,  $M^+[OH-]_x$  en la que M representa una fracción catiónica seleccionada entre sodio, potasio y/o litio y X asume un valor para proporcionar una sal neutralizada. Por otra parte, se contempla en el presente documento la posibilidad de emplear hidróxidos no metálicos, como hidróxido de amonio, así como compuestos de base orgánica, incluyendo aminas primarias y otras aminas (p.ej., una alquil amina, como monometil aminas, dimetil aminas, trimetil aminas, monoetil amina, dietil amina, trietil amina).

10 Pueden emplearse también comonómeros junto con los compuestos monoméricos que se han mencionado, que pueden proporcionar así una estructura de copolímero al azar. Con respecto al uso de cualquier comonómero, debe apreciarse que los monómeros de vinilo señalados que contienen la funcionalidad  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  indicada pueden estar presentes preferentemente a un nivel igual o superior a 50 % en peso.

15 Los comonómeros que se pueden utilizar entonces incluyen cualquier monómero de tipo vinilo que pueda ser adecuado para copolimerización, incluyendo, pero sin limitarse a ellos, monómeros de acrilato (como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, polietilenoxydiacrilato) acetato de vinilo, haluros de vinilo, estireno, acrilamidas, monómeros de olefina (p.ej. etileno o propileno) y acrilonitrilo. Por otra parte, los comonómeros pueden incluir monómeros anhídrido de tipo vinilo, como anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, así como otros monómeros funcionalizados ácidos, como ácido citracónico o ácido measacónico (sin embargo, tal como se señala en el presente documento, los niveles de estos últimos monómeros puede requerir un control seleccionado de la concentración en el medio de polimerización). Los comonómeros pueden extenderse también a monómeros de tipo hidrosoluble como alcohol vinílico o mezclas de acetato de vinilo – alcohol de vinilo.

### Neutralización

25 Se ha observado que para proporcionar una polimerización relativamente más eficiente y, en particular, una conversión relativamente alta (p.ej., conversión de 75 % en peso o más del monómero), pueden neutralizarse primero preferentemente los monómeros identificados en el presente documento en condiciones seleccionadas para optimizar la consiguiente polimerización que puede mejorar entonces los valores de conversión y/o el peso molecular. Los pesos moleculares que se mejoran pueden incluir el peso molecular promedio en número (Mn) y/o el peso molecular medio ponderado (Pm).

30 La neutralización puede llevarse a cabo por tratamiento de los monómeros ácidos con cualquier base, como por ejemplo bases inorgánicas monovalentes, p.ej.,  $M^+[OH-]_x$  en la que M representa una fracción catiónica seleccionada entre sodio, potasio, litio y x asume el valor para proporcionar una sal neutralizada. Por otra parte, se contempla en el presente documento la posibilidad de emplear hidróxidos no metálicos, como hidróxido de amonio, así como compuestos de base orgánica, incluyendo aminas primarias (p.ej., alquil amina como monometil aminas, dimetilaminas, trimetil aminas, monoetil amina, dietil amina, trietil amina) y/o compuestos orgánicos que contienen funcionalidad grupo hidroxilo (OH) (p.ej., etilen glicol).

35 La cantidad de neutralización puede ajustarse para proporcionar menos de una neutralización completa de los grupos ácidos presentes en los monómeros de vinilo señalados en el presente documento. Por ejemplo, en el caso del monómero de ácido itacónico representativo, puede entenderse que la neutralización completa requerirá dos moles de neutralizador por cada mol de ácido itacónico. Es decir, las moles de hidróxido sódico proporcionarán una neutralización completa de una mol de ácido itacónico y cualquier cantidad de hidróxido sódico inferior a dos moles proporcionará el resultado deseado de neutralización parcial.

40 Las personas especializadas en la técnica reconocerán que cuando se emplea una base divalente para neutralizar ácido itacónico, la cantidad de base divalente seleccionada para neutralizar completamente el ácido itacónico será 1,0 mol de base divalente por cada mol de ácido itacónico y para neutralizar parcialmente, se puede aplicar menos de una mol de base divalente para neutralizar parcialmente el monómero de ácido itacónico.

45 Se ha observado que el nivel de neutralización en el presente documento puede mantenerse preferentemente en aproximadamente 25,0 % en moles a 85,0 % en moles, incluyendo todos los valores en el intervalo, en incrementos de 1,0 % en moles. Por ejemplo, para 1,0 mol de ácido itacónico, es posible neutralizar preferentemente 0,25 moles de los grupos ácidos presentes en 0,85 moles de grupos ácidos presentes. Más preferentemente, el nivel de neutralización puede mantenerse en un nivel de 40,0 % en moles a 60,0 % en moles, y en una realización preferente sobre todo, el nivel de neutralización del monómero ácido seleccionado puede seleccionarse en el intervalo de 45,0 % en moles a 55,0 % en moles.

50 La temperatura, a la que se puede conseguir la neutralización parcial también puede ajustarse para que se cumpla la neutralización a temperaturas de 50,0 °C a 150 °C, incluyendo los valores en el intervalo, en incrementos de 1,0 °C. Por ejemplo, preferentemente, se ajusta la temperatura de neutralización para que sea de 50 °C a 110 °C, y en una configuración sobre todo preferente, se ajusta la temperatura de neutralización para que se encuentre en el

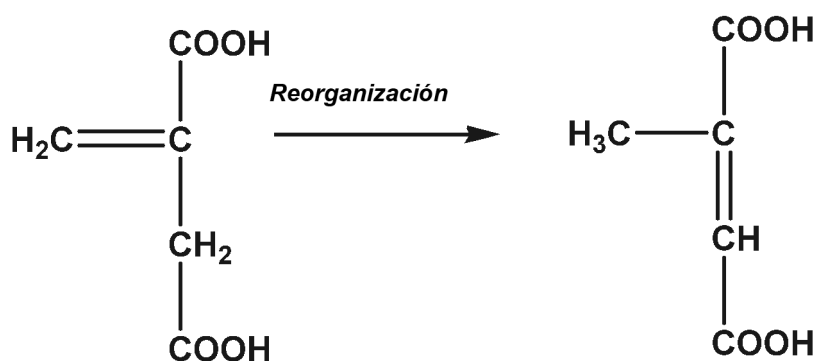
intervalo de 65 °C a 100 °C.

El tiempo de neutralización surge también como otra variable que regular y puede seleccionarse en el presente documento para que tenga lugar durante un período de tiempo seleccionado y relativamente limitado antes de cualquier polimerización subsiguiente. Por ejemplo, es posible neutralizar parcialmente de acuerdo con los requisitos señalados y permitir que dicha neutralización parcial permanezca a las temperaturas de neutralización antes especificadas durante un período de tiempo de hasta 6,0 horas o que las incluya, incluyendo todos los períodos de tiempo comprendidos entre 0,1 horas y 6,0 horas, en incrementos de 0,1 hora. Más preferentemente, el período de tiempo de neutralización a la temperatura previamente especificada puede seleccionarse para que no exceda un período de tiempo de 2,0 horas. Finalmente, el período de tiempo de neutralización a la temperatura especificada puede seleccionarse preferentemente para que no exceda un período de tiempo de 1,0 hora.

Por otra parte, puede apreciarse que es posible llevar a cabo la neutralización, p.ej., operando durante el período de tiempo acumulado de 6,0 horas como máximo a una temperatura de 50 °C a 150 °C, enfriando fuera de dicha temperatura y dicho período de tiempo para limitar de otra forma la isomerización de los monómeros en reacción, tal como se explica más detalladamente más adelante. Por ejemplo, es posible neutralizar parcialmente, tal como se ha señalado, durante un período de 0,5 horas a una temperatura de 50 °C a 150 °C, enfriando después a aproximadamente 25 °C. Esto puede ir seguido después de calentamiento y neutralización durante otras 0,5 horas a una temperatura de 50 °C a 150 °C. Esto proporcionaría un tiempo y una temperatura de neutralización preferentes, antes de la polimerización de 1,0 hora a una temperatura de 50 °C a 150 °C.

Con respecto a divulgación mencionada por lo que respecta al control de la neutralización de los monómeros de vinilo ácidos y, en particular, el monómero de ácido itacónico representativo, debe advertirse que el uso de la neutralización parcial, a la temperatura de neutralización indicada y/o los tiempos de neutralización indicados, puede proporcionar la capacidad de reducir al mínimo la isomerización del monómero de ácido de vinilo (p.ej., ácido itacónico) para estructuras de terminación de cadena (es decir, compuestos que impiden la conversión de ácido itacónico en poli(ácido itacónico)). Por ejemplo, el nivel del terminador de cadena, que puede formarse a partir de monómeros de vinilo ácidos puede controlarse ahora para que esté presente a un nivel de 2,0 en moles, o por debajo, por cada mol de monómero de vinilo ácido que está presente inicialmente. Más preferentemente, el nivel de terminador de cadena derivado del monómero de vinilo ácido puede controlarse a través de los procedimientos de neutralización señalados en el presente documento, para que esté presente en niveles de 10,0 por ciento en moles, o por debajo, por cada mol de monómero de vinilo ácido y, en la realización preferente sobre todo, se controla dicho nivel de terminador de cadena para que esté presente en 5,0 por ciento en moles, o por debajo. Por ejemplo, el nivel de terminador de cadena puede ajustarse preferentemente para que esté en el intervalo de 0,1 por ciento en moles y 5,0 por ciento en moles.

Un ejemplo representativo de formación de terminador de cadena a partir del monómero ácido de vinilo apunta una vez más al uso de ácido itacónico representativo. Más específicamente, se contempla que el ácido itacónico se pueda reorganizar para proporcionar ácido citracónico o ácido mesacónico, de acuerdo con la siguiente ecuación general, pues se cree que el ácido citracónico o mesacónico, como un monómero de vinilo trisustituido, retarda la conversión de polimerización y/o peso molecular.



### Polimerización

Después de la neutralización, de acuerdo con el uso de la neutralización parcial señalada en el presente documento en las ventanas indicadas, p.ej., de tiempo y temperatura, se puede iniciar la polimerización. Inicialmente, se pueden combinar los monómeros de vinilo que contienen funcionalidad ácido señalados en el presente documento en un disolvente para proporcionar un contenido en sólidos de 50 % en peso a 90 % en peso, incluyendo todos los valores en el intervalo en incrementos de 1,0 % en peso. El contenido en sólidos puede encontrarse más preferentemente dentro del intervalo de 60 % en peso a 80 % en peso o de 65 % en peso a 75 % en peso. El contenido en sólidos ha de entenderse como % en peso de monómero en el disolvente empleado.

A continuación, se puede emplear iniciación de radicales, empleando iniciadores de radicales libres como peróxidos y compuestos azo, como azobisisobutironitrilo (AIBN). Preferentemente, es posible utilizar iniciadores de radicales hidrosolubles en los que se preparan los iniciadores en solución disolviendo el iniciador seleccionado en agua desionizado o una combinación de disolventes polares miscibles en agua. Los iniciadores hidrosolubles pueden incluir sales persulfato, como persulfato de amonio, persulfato de sodio y persulfato de potasio, incluyendo mezclas de las mismas. También son útiles como iniciadores hidrosolubles peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), hidroperóxido de terc-tiobutilo e iniciadores azo hidrosolubles.

Los iniciadores pueden estar presentes en una concentración de 0,05 % en peso a 15,0 % en peso de monómero presente y todos los valores en el intervalo, en incrementos de 0,05 % en peso. Más preferentemente, los iniciadores pueden estar presentes en un nivel de 0,10 % en peso a 6,0 % en peso de monómero presente, o a un nivel de 0,20 % en peso a 4,0 % en peso del monómero presente. Por otra parte, los iniciadores pueden seleccionarse para que tengan una temperatura efectiva durante una semivida de 10,0 horas  $(T_{10})_{1/2}$ , o tiempo para disminuir a la mitad su concentración inicial, de menos de, o igual a 100 °C.

Es decir, preferentemente, los iniciadores se seleccionan para que menos de la mitad del iniciador permanezca presente al cabo de 10 horas, a temperaturas por encima de 100 °C. De esta manera, se puede asegurar que se generan suficientes radicales libres durante la polimerización.

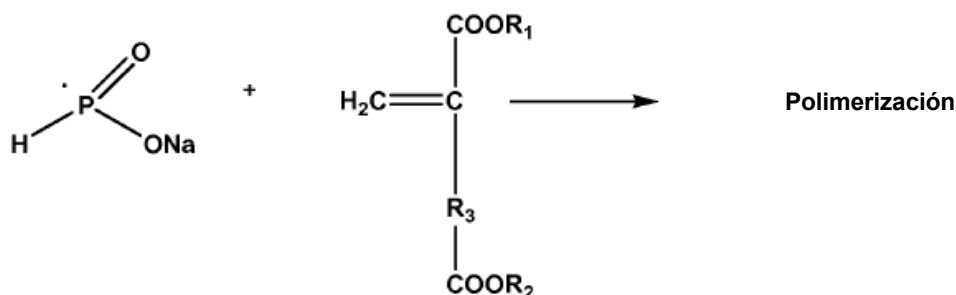
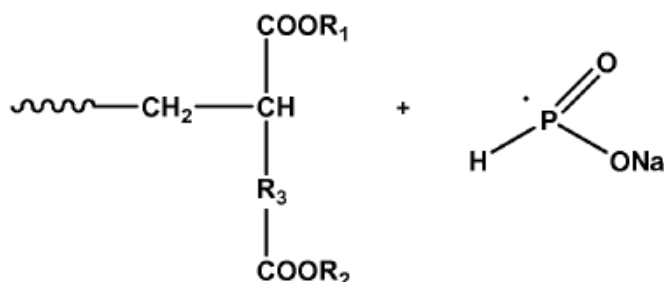
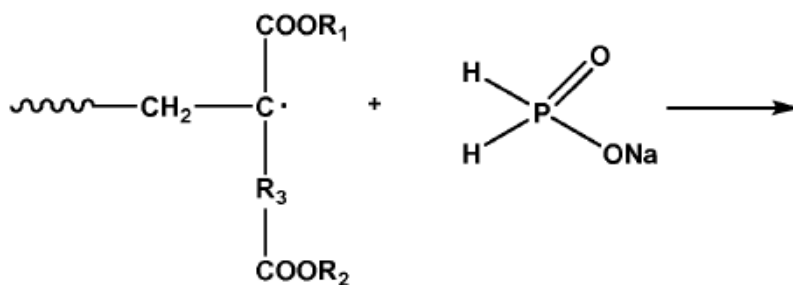
El iniciador puede introducirse secuencialmente en la solución de polimerización (monómero y disolvente) introduciendo la cantidad de iniciador divulgada en el presente documento durante el primer 75 % de tiempo asignado para la polimerización. Por ejemplo, para un período de polimerización de 3 horas, se puede introducir el iniciador para que el primer 50 % de todo el iniciador que se va a añadir se introduzca al comienzo del período de polimerización, y se añada el 50 % restante durante 2,25 horas. Asimismo, es posible optar por añadir toda la cantidad de iniciador deseada en el comienzo del período de polimerización seleccionado. Sin embargo, puede ser preferente utilizar adición secuencial, ya que esto puede dar soporte a procesos de polimerización continuos.

La solución del monómero y el disolvente, tras los procedimientos de neutralización señalados en el presente documento pueden calentarse después a una temperatura de 50 °C a 150 °C, incluyendo todos los valores en el intervalo en incrementos de 1,0 °C. Más preferentemente, la temperatura de polimerización puede establecerse en 70 °C a 115 °C o de 80 °C a 110 °C. Por otra parte, el tiempo de polimerización de los monómeros puede ser de 0,1 horas a 48 horas, incluyendo todos los valores en el intervalo en incrementos de 0,1 hora. Más preferentemente, el tiempo de polimerización puede establecerse para un período de tiempo de 0,2 horas a 12,0 horas o de 0,3 horas a 3,0 horas.

#### **Pm del polímero**

Los polímeros producidos en el presente documento se forman preferentemente con peso molecular promedio en números ( $M_n$ ) a 500-5000, incluyendo todos los valores intermedios. Un intervalo más preferente incluye 500 a menos de 1000, 1000-5000, 2000-5000, 3000-5000 y 4000-5000. Un intervalo particularmente preferente es 1500-3500.

Preferentemente, para conseguir dichos valores de  $M_n$  de 500-5000 se ha observado ahora que es ventajoso promover una reacción de transferencia de cadena durante la polimerización de los monómeros a los que se ha hecho referencia. Específicamente, se emplea un agente de transferencia de cadena inorgánico, como ácido hipofosforoso ( $H_3PO_2$ ) que reaccionará con hidróxido sódico para formar hipofosfito sódico. El hipofosfito sódico reacciona después con el extremo de radicales libres de la cadena de polímero en crecimiento y sirve como agente de transferencia de cadena de acuerdo con el esquema general que se señala a continuación:



5 Por consiguiente, mediante el uso del agente de transferencia de cadena inorgánico indicado (hipofosfito sódico), se pueden controlar convenientemente los valores de Mn, tal como se han señalado, para que entren dentro del intervalo preferente de 500-5000. Esta ventana de peso molecular promedio en número, a su vez, facilita la formación de las composiciones solubles de la sal de metal de poliácido itacónico, tal como se describen en el presente documento.

#### Tacticidad de polímero

10 Los polímeros preparados según el presente documento, a los valores Mn indicados de 500-5000 tienen un nivel de tacticidad deseado por lo que se refiere al análisis de la estructura de tríada por técnicas de RMN. Por ejemplo, los polímeros en el presente documento se forman con la presencia de tríadas sindiotácticas, a un nivel superior a 58,0 %. Por ejemplo, el nivel de tríadas sindiotácticas según se determina por técnicas de RMN, como <sup>13</sup>C RMN puede formarse al nivel de más de 58,0 % a 75,0 %, incluyendo todos los valores en el intervalo en incrementos de 1,0 %.

#### 15 Ejemplos

20 **Análisis de C-13 RMN:** Se obtuvieron las <sup>13</sup>C RMN con Varian (<sup>1</sup>H 500 MHz) con un ángulo de pulso de 45°, un retardo de 12 s entre pulsos, remagnetización y 3000 acumulaciones. Se llevaron a cabo los experimentos a T = 25 °C en tubos de RMN de 5 mm de diámetro. Las muestras de RNM tuvieron una concentración de aproximadamente 0,25 g/g en D<sub>2</sub>O. Se añadió una gota de 1,4-dioxano a cada muestra como referencia (pico a 67,4 ppm). Se ajustó el pH con una solución de ácido clorhídrico a 12N. Todas las muestras tuvieron un pH entre 0,2 y 1,5. Se determinó la tacticidad desde los desplazamientos químicos de las tríadas desde beta carbonilo con las siguientes asignaciones:

25 178,7 ppm tríada rr (s-sindiotáctica)  
178,2 ppm tríada mr (h-atáctica o heterotáctica)  
177,6 ppm tríada mm (i-isotáctica)

Se calcula la sindiotacticidad en una relación del área de la tríada rr sobre el área de todas las tríadas (rr+mr+mm).

Se llevó a cabo la "**Síntesis A**" utilizando el monómero de ácido itacónico representativo, 2,2'-azodiisobutironitrilo (AIBN), peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de terc-butilo (tBHP); sulfato amónico férrico; tolueno; Span 80; y ácido clorhídrico, sin posterior purificación. Se semi-neutralizaron 50 g (0,385 moles) de ácido itacónico con 5 g (0,385 moles) de hidróxido sódico y se disolvió en 25 ml de agua desionizada en un matraz, y se añadieron 8 mg de sulfato de amonio férrico. Se calentó la mezcla a 80°C y se introdujeron 25 ml de tBHP (70 % en peso de agua); 50 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 % en peso de agua) por bomba con jeringuilla durante 2 horas y se mantuvo el calor durante 4 horas más. Se secó el producto a 25 °C al vacío durante 10 horas.

Se utilizó un Varian de RMN 400 MHz para investigar la estructura de los polímeros resultantes. En la **Fig. 1** se muestran los espectros <sup>1</sup>H RMN para la síntesis A, en la que desaparecieron completamente, tal como se muestra en la **Fig. 2**, los dos picos de protón vinílicos en el monómero de ácido itacónico, y los espectros IR para la síntesis A lo corrobora, y dos picos distintos con el área similar en torno a 2,7 ppm y 2,0 ppm describen el CH<sub>2</sub> en el grupo lateral y la cadena principal por separado, lo que indica la estructura del poli(ácido itacónico). La muestra de la síntesis A analizada por <sup>1</sup>H RMN no precipitó en acetona y el rendimiento de polimerización calculado fue 100 %. Sin embargo, se observaron algunos picos nítricos adicionales en la <sup>1</sup>H RMN lo cual indicó una reacción extensa y compleja de la gran cantidad del iniciador rédox. Las cinco frecuencias de resonancia en los espectros <sup>13</sup>C RMN de la Síntesis A y el monómero de ácido itacónico, tal como se muestra en las **FIGS. 3 y 4**, se comparan en la **Tabla 1**.

Tabla 1

Carbono	C1	C2	C3	C4	C5
Desplazamientos químicos para ácido itacónico (ppm)	128,0	130,5	36,8	176,2	171,1
Desplazamientos químicos para poli(ácido itacónico) (ppm)	47,8	49,2	42,8	178,9	180,6

Tras la polimerización, los desplazamientos químicos de los carbonos en los grupos laterales no cambian mucho. Sin embargo, los carbonos C1 y C2 del enlace doble en el monómero están ausentes y su resonancia se desplaza a 45,8 y 47,2 ppm, lo cual es un signo de la formación de una cadena principal de polímero.

#### EJEMPLO I

Se añadieron 100 gramos de ácido itacónico y 50 gramos de agua desionizada a un vaso de precipitados de plástico de 250 ml y se añadieron 30,8 gramos de hidróxido sódico lentamente con agitación manual, al mismo tiempo que se mantenía el vaso de precipitados frío con un baño de agua con hielo. A continuación, se añadió la solución a un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 250 mililitros, equipado con un agitador mecánico, línea de alimentación de nitrógeno, condensador de refrigeración con agua y termómetro. Después de calentar el contenido del matraz a 100 grados centígrados, se añadió 1 ml de hidroperóxido de terc-butilo a 70 %. A continuación, se mantuvo la reacción durante dos horas y media y después se enfrió.

La solución resultante presentó una conversión de 97,7 por ciento del ácido itacónico en un polímero por RMN. En la **FIG. 5** se muestra la <sup>1</sup>H RMN de éste mismo en D<sub>2</sub>O utilizado para la cuantificación del rendimiento de polimerización. Sobre la base de la cromatografía de permeación de gel, el peso molecular promedio fue 10.180 g/moles y el peso molecular promedio en número (Mn) fue 3.920 g/moles, en peso molecular equivalente de ácido poliacrílico. En las **FIGS. 6a y 6b** se muestra la <sup>13</sup>C RMN de esta muestra con la misma asignación de pico que la utilizada en la **Tabla 1**, lo cual proporciona evidencia de la síntesis de poliácido itacónico.

#### EJEMPLO II

Se repitió el procedimiento del EJEMPLO I con la excepción de que se añadieron 2 mililitros de hidroperóxido de terc-butilo al 70 % tras alcanzar 100 grados centígrados. A continuación, se mantuvo la reacción durante 155 minutos y después se enfrió. La solución resultante presentó una conversión de 90,3 por ciento de ácido itacónico en un polímero por RMN. Sobre la base de la cromatografía de permeación de gel, el peso molecular promedio (Pm) fue 7.690, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue 3.390 g/moles en un peso molecular equivalente de poliácido acrílico.

#### EJEMPLO III

Se colocaron 4000 g de ácido itacónico en un reactor amasadora de 10 l a 70 °C. Se añadieron 2462 gramos de hidróxido sódico a 50 % en peso en agua durante 12 minutos. Se añadieron de una vez 170 gramos de hidroperóxido de terc-butilo al 70 %. Se presurizó el reactor a 0,5 bares por encima de la presión atmosférica con nitrógeno, a continuación, se calentó a 100 °C. Se mantuvieron el mezclador y el calentamiento durante 65 minutos y después se enfrió el reactor. El material resultante presentó un 99 por ciento de conversión del ácido itacónico en un polímero según se analizó por <sup>1</sup>H RMN. El análisis <sup>13</sup>C RMN de las tríadas en la región 177-178 resultó en una sindiotacticidad del 64 % a un pH = 0,82. Sobre la base de la cromatografía de permeación de gel, el peso molecular



promedio (Pm) fue 18.586 g/moles y el peso molecular promedio en número (Mn) fue 4.364 g/moles en un peso molecular equivalente de poliácido acrílico.

#### EJEMPLO IV

5 Se añadieron 650 g de ácido itacónico y 400 gramos de hidróxido sódico a 50 % en peso en solución en agua durante 15 minutos en un reactor con manguito de 1 l a 70 °C con agitación mecánica bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se calentó el reactor a 100 °C y se añadieron 80 ml de 70 % en peso de hidroperóxido de terc-butilo en agua de una vez. Se mantuvieron el mezclado y el calentamiento durante 120 minutos y después se enfrió el reactor. El material resultante presentó un 98,7 por ciento de conversión del ácido itacónico en un polímero y se analizó por <sup>1</sup>H RMN. El análisis <sup>13</sup>C RMN de las tríadas en la región 177-178 resultó en una sindiotacticidad del 62 %. Sobre la base de la cromatografía de permeación de gel, el peso molecular promedio (Pm) fue 12.800 g/moles y el peso molecular promedio en número (Mn) fue 4.574 g/moles en un peso molecular equivalente de poliácido acrílico.

#### EJEMPLO V

15 Se añadieron 650 g de ácido itacónico y 400 gramos de hidróxido sódico a 50 % en peso en solución en agua durante 15 minutos en un reactor con manguito de 1 l a 70 °C con agitación mecánica bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se calentó el reactor a 90 °C y se añadieron 60 ml de peróxido de hidrógeno al 50 % en peso en agua de una vez. Se mantuvieron el mezclado y el calentamiento durante 60 minutos y después se enfrió el reactor. El material resultante presentó un 94 por ciento de conversión del ácido itacónico en un polímero y se analizó por <sup>1</sup>H RMN. Sobre la base de la cromatografía de permeación de gel, el peso molecular promedio (Pm) fue 10.975 g/moles y el peso molecular promedio en número (Mn) fue 3.795 g/moles en un peso molecular equivalente de poliácido acrílico.

#### EJEMPLO VI

25 Se añadieron 67,7g de ácido itacónico, 23,0 gramos de hidróxido sódico a un 50 % en peso de solución en agua y 9,3 gramos de hidróxido sódico puro durante 15 minutos en un matraz de fondo redondo de 250 ml a 80 °C con agitación magnética bajo una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se calentó el reactor a 100 °C y se añadieron 3,1 ml de hidroperóxido de terc-butilo al 70 % en peso en agua de una vez. Se mantuvieron el mezclado y el calentamiento durante 60 minutos y después se enfrió el reactor. El material resultante presentó un 98,1 por ciento de conversión del ácido itacónico en un polímero y se analizó por <sup>1</sup>H RMN. El análisis <sup>13</sup>C RMN de las tríadas en la región 177-178 resultó en una sindiotacticidad del 62 % a pH 0,20. Sobre la base de la cromatografía de permeación de gel, el peso molecular promedio (Pm) fue 9.159 g/moles y el peso molecular promedio en número (Mn) fue 3.573 g/moles en un peso molecular equivalente de poliácido acrílico.

Poli(ácido itacónico) comercial

35 Se obtuvo poli(ácido itacónico) de "Monomer-Polimer and Dajac Labs, Inc." y se analizó. El polímero comercial presentó un 48 % de pureza en el polímero, según se analizó por <sup>1</sup>H RMN. La purificación/concentración fue necesaria para realizar el análisis de <sup>13</sup>C RMN y se realizó con un filtro CO 3000 Pm por centrifugación. El análisis de <sup>13</sup>C RMN de las tríadas en la región de 177-178 ppm tuvo como resultado un 52 % de sindiotacticidad (pH=0,94). Sobre la base de la cromatografía de permeación de gel, el peso molecular promedio en peso (Pm) fue 19600 g/moles y el peso molecular promedio en número (Mn) fue 3700 g/moles en un peso molecular equivalente de poliácido acrílico.

40 Polimerización comparativa

45 Se añadieron a un matraz de fondo redondo de cristal de una boca, equipado con condensador de reflujo y un agitador magnético 50 ml de 0,5M HCl, 10 g de ácido itacónico y 0,60 g de persulfato potásico. Se calentó el contenido a 60 °C durante 68 horas. Se hizo precipitar la solución de polímero en acetona (calidad HPLC). Se llevó a cabo la filtración y se secó el sólido obtenido en un horno a 50 °C. El análisis <sup>13</sup>C- RMN de las tríadas en la región 177-178 ppm tuvo como resultado en un 46,5 % de sindiotacticidad (pH=1,05). Sobre la base de la cromatografía de permeación de gel, el peso molecular promedio ponderado (Pm) fue 17.800 g/moles y el peso molecular promedio en número (Mn) fue 8.800 g/mole en peso molecular equivalente de poliácido acrílico. Debe señalarse que esta polimerización comparativa I se basa en el procedimiento A notificado en "Polymerization of Itaconic Acid in Aqueous Solution: Structure Of The Polymer and Polymerization Kinetics At 25 °C Studied By Carbon-13 NMR", Grespos y col., Makromolekulare Chemie, Rapid Communications (1984), 5(9), 489-494,

50

Polimerización comparativa III

55 Se añadieron a un matraz de fondo redondo de cristal de tres bocas, equipado con un condensador de reflujo, un agitador magnético, bajo una atmósfera de nitrógeno 83 ml de m-xileno, 7,5 g de anhídrido itacónico y 0,17g de AIBN. Se calentó la mezcla de reacción a 60 °C durante 2 días. Se filtró el poli(anhídrido itacónico) resultante, se lavó con m-xileno y éter etílico. A continuación, se mezcló el sólido (4,6 g) con 15 ml de agua durante toda la noche. Se secó la solución al vacío (10 mmHg) a 50 °C. El material resultante presentó un 83 por ciento de pureza en el

polímero, según se analizó por  $^1\text{H}$ -RMN. El análisis  $^{13}\text{C}$ -RMN de las tríadas en la región 177-178 ppm tuvo como resultado un 34 % de sindiotacticidad (pH = 0,88). Sobre la base de la cromatografía de permeación de gel, el peso molecular promedio ponderado (Pm) fue 7.505 g/mole y el peso molecular promedio en número (Mn) fue 2.915 g/mole en peso molecular equivalente de poliácido acrílico. Debe señalarse que esta polimerización comparativa II se basa en el procedimiento notificado en: " Polymerization of Itaconic Acid in Aqueous Solution: Structure Of The Polymer and Polymerization Kinetics At 25 °C Studied By Carbon-13 NMR", Grespos y col., Makromolekulare Chemie, Rapid Communications (1984), 5(9), 489-494.

#### Polimerización comparativa III

Se añadieron a un matraz de fondo redondo de cristal de tres bocas equipado con un condensador de reflujo, un agitador magnético, bajo una atmósfera de nitrógeno 11,6 ml de agua desionizada. Se calentó el matraz a 90 °C. Se preparó una solución de monómero de 20,45 g de ácido itacónico, 12,35 g de 50 por ciento de NaOH y 7 g de agua DI. Se preparó también una solución de iniciador de 1,75 g de persulfato potásico y 25,8 g de agua. Se introdujeron las soluciones de monómero e iniciador en el matraz linealmente y por separado durante 2 horas, al mismo tiempo que se mantenía el matraz a una temperatura suficiente para continuar el reflujo de la mezcla, a aproximadamente 100 °C. Cuando se completó la adición, se mantuvo la solución de polímero a la temperatura durante 30 minutos más. El polímero resultante tenía una conversión del 35 % (estimado por GPC). Se hizo precipitar la solución en acetona. Se secó el sólido a 50 °C. Se tuvo que realizar una posterior purificación para proporcionar datos de RMN de calidad. Se disolvió 1 g de producto en 2 g de  $\text{D}_2\text{O}$  y se introdujo en un tubo de centrifuga de filtro de 3000 Pm. Tras la centrifugación a 8000 rpm durante 10 minutos, se lavó la fracción retenida dos veces con 1 ml de  $\text{D}_2\text{O}$  y se ajustó el pH a 0,53. El análisis de  $^{13}\text{C}$ -RMN de las tríadas en la región 177-178 ppm tuvo como resultado un 49 % de sindiotacticidad. Sobre la base de la cromatografía de permeación de gel, el peso molecular promedio ponderado (Pm) fue 1.400 g/moles, y el peso molecular promedio en número (Mn) fue 1.000 g/moles en peso molecular equivalente de poliácido acrílico. Debe señalarse que esta polimerización comparativa III se basa en el Ejemplo I de la patente estadounidense No. 5.336.744.

#### Polimerización comparativa IV

Se añadieron a un matraz de fondo redondo de cristal de tres bocas equipado con un condensador de reflujo, agitación magnética, bajo una atmósfera de nitrógeno 23,95 ml de agua desionizada, 20,45 g de ácido itacónico y 12,35 g de 50 % en peso de NaOH. Se preparó también una solución de iniciador de 1,54 g de persulfato de sodio y 5,79 ml de agua desionizada. Se introdujo la solución de iniciador en el matraz durante 2 horas, al mismo tiempo que se mantenía el matraz a una temperatura suficiente para continuar el reflujo de la mezcla a aproximadamente 100 °C. Cuando se completó la adición, se mantuvo la solución de polímero a la temperatura durante 30 minutos. El polímero resultante tenía una conversión del 36% (estimado por GPC). Se hizo precipitar la solución de polímero resultante en acetona. Se secó el sólido a 50 °C. Se purificó posteriormente el material resultante. Se disolvió 1 g del producto en 2 g de  $\text{D}_2\text{O}$  y se introdujo en un tubo de centrifuga de filtro de 3000 Pm. Tras la centrifugación a 8000 rpm durante 10 minutos, se lavó la fracción retenida dos veces con 1 ml de  $\text{D}_2\text{O}$  y se ajustó el pH a 0,75. El análisis  $^{13}\text{C}$ -RMN de las tríadas en la región 177-178 ppm tuvo como resultado un 53 % de sindiotacticidad. Debe señalarse que esta polimerización comparativa IV se basa en el Ejemplo II de la Patente estadounidense No. 5.336.744.

#### Soluciones solubles acuosas de sales de metal de poliácido itacónico

Se lleva a cabo la preparación de una solución soluble de sal de metal de poliácido itacónico, según el presente documento, de valores Mn de 500-5000 de manera que preferentemente, aparte de controlar los valores Mn entre 500-5000 y la sindiotacticidad de al menos 58 %, se combina un metal como Zn con el poliácido itacónico en el que la relación en peso entre el Zn y el poliácido itacónico (Zn/PIA) está en el intervalo de 0,01-0,15, y todos los valores en el intervalo, a incrementos de 0,01. Por consiguiente, la relación Zn/PIA puede tener un valor de 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,11, 0,12, 0,13, 0,14 o 0,15, así como cualquier intervalo entre estos valores. Por ejemplo, la relación Zn/PIA puede tener preferentemente un valor en el intervalo de 0,01-0,09, o 0,05-0,15 o 0,10-0,15.

La concentración de PIA en la solución acuosa es preferentemente 5-15% en peso, incluyendo todos los valores e incrementos en el intervalo. Por consiguiente, el PIA puede estar presente en la solución acuosa a un nivel de 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 9 %, 10 %, 11 %, 12 %, 13 %, 14 % y 15 % en peso. Un intervalo preferente en particular es 6-12 % en peso.

La concentración de Zn en la solución acuosa es 0,5-2,0 % en peso, incluyendo todos los valores e incrementos en el intervalo. Por consiguiente, Zn puede estar presente a 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9 y 2,0 % en peso. Un intervalo preferente en particular es 0,8-1,5 % en peso.

Por otra parte, el pH de la solución soluble también se controla preferentemente. Más específicamente, el pH está preferentemente en el intervalo de 3,0 - 11,0, Por consiguiente el pH puede ser 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, y 11,0. El control del pH puede conseguirse por tratamiento, p.ej., de la solución soluble de la sal de metal de poliácido itacónico con 1N HCl para reducir los valores de pH. Por el contrario, se pueden conseguir valores de pH

más altos por tratamiento de la solución soluble de la sal de metal de poliácido itacónico con una solución 15 % de KOH. Se puede señalar que a valores de pH de menos de 7,0, las soluciones solubles pueden ser particularmente útiles como soluciones limpiadoras, como puedan ser soluciones limpiadoras en aseos, duchas o baños, etc., A un valor de pH por encima de pH 7,0, las soluciones solubles son particularmente útiles como detergentes de lavandería y limpieza de tejidos. A niveles de pH de 6,2-7,8 las soluciones solubles pueden ser útiles como enjuagues bucales y como agentes de limpieza de superficies duras (mostradores).

Sin vincularse a teoría alguna, se cree que ahora es posible obtener una composición acuosa soluble completa que incluye la cantidad relativa de Zn indicada, cuya solubilidad y niveles de Zn proporciona un mejor rendimiento para el consumidor para las aplicaciones identificadas. Específicamente, se cree que la selección de los valores Mn de 500-5000 proporciona un número de cadenas de polímero relativamente mayor que puede entrar en solución y reducir la viscosidad relativa y seguir ofreciendo una suficiente interacción con Zn. Por otra parte, la característica de estar principalmente en una conformación sindiotáctica permite el máximo de repulsión de PIA (la mayor distancia relativa) entre los grupos iónicos a lo largo de la cadena principal polimérica, lo cual a su vez permite un mayor grado relativo de libertad de giro y un estado de energía más favorable que a su vez proporciona una mejor solubilidad de PIA y la interacción con Zn a valores de Mn de 500-5000 (tal como se ha señalado, una concentración de PIA en la composición acuosa de 5-15 % en peso y la concentración de Zn en la solución acuosa de 0,5-2,0 % en peso).

Debe señalarse que la solución acuosa soluble de la sal de Zn de PIA que se ha descrito, que se suministra preferentemente como una solución de reserva, puede diluirse posteriormente dependiendo de la aplicación comercial en particular en cuestión. A este respecto, la dilución de las soluciones acuosas solubles descritas puede ser tal que se añada una cantidad de agua seleccionada para reducir la concentración de PIA y Zn en un factor de hasta 10. Es decir, la concentración de PIA en dicha solución diluida, si es inicialmente 5 % en peso puede reducirse a 0,5 % en peso. Si la concentración inicial de Zn es 0,5%, la concentración de Zn correspondiente puede reducirse a 0,05 % en peso. Por consiguiente, pueden diluirse las soluciones diluidas de las soluciones acuosas descritas desde una concentración de PIA inicial de 5-15 % en peso para proporcionar una concentración de PIA de 0,5% o superior o, preferentemente en el intervalo de 0,5-1,5 % en peso. La concentración inicial de Zn a 0,5-2,0 % en peso puede diluirse para proporcionar una concentración de Zn de 0,05 % o más o, preferentemente, en el intervalo de 0,05 - 0,2 % en peso.

#### **Ejemplo 1 (Preparación de PIA /sal de Zn; tras la polimerización)**

Se neutralizaron parcialmente 10,24 g de poli(ácido itacónico) que tenía un Mn de aproximadamente 2000 con sodio (83 % activo) y se disolvió en 88,21 g de agua RO. Se formó una solución ligeramente amarilla transparente. Se añadieron 1,55 g de óxido de zinc a esta solución formando una mezcla lechosa. Al cabo de 6 horas de agitación con una barra de agitación magnética, se formó una solución amarilla transparente con un pH 7.

#### **Ejemplo 2 (Preparación *in-situ* de PIA /sal de Zn – durante la polimerización)**

Se combinaron 77,59 g de óxido de zinc con agua, creando una pasta espesa. Se introdujo esta pasta espesa en una mezcla de 816,76 g de ácido itacónico y 22,4 g de hipofosfito sódico y se añadió a un reactor de 5 litros. Se añadieron a esta solución 346,24 g de solución al 50 % de hidróxido sódico y se agitó el conjunto durante cinco minutos. Una vez transcurrido este tiempo, se añadieron 54,18 g de solución al 33 % de persulfato sódico y se añadió durante 5 minutos más. Se drenó el contenido del reactor. Se dejó secar el producto durante toda la noche antes del triturado y el análisis. El peso molecular y la conversión (según el análisis por GPC) fue el siguiente: Mn = 2054,7 g/mol, Pm = 5568,3 g/mol, Conversión=>94 %

#### **Ejemplo 3 (Formulación absorbente de olores estable con PIA/Zn)**

Se preparó una formulación que contenía zinc/ politaconato de sodio del siguiente modo: Se agitaron 0,04 g de perfume (DAWN CLASSIC Blue Type Y 14713 de Continental Aromatics) con 1,6 g de Polysorbate 20 hasta formar una mezcla uniforme. A continuación, se añadieron 0,04 g de conservante (fenoxietanol). Se formó una solución transparente cuando se añadieron 13,62 g de agua a esta mezcla. Se añadieron 4,7 g de PIA/sal de Zn (solución descrita en el Ejemplo 1 filtrada a través de un filtro de 0,4 micrómetros) para formar una solución ligeramente amarilla. La solución fue estable a temperatura ambiente.

#### **Ejemplo 4 (estabilidad del Ejemplo 3 formulación a pH diferente)**

Se ajustó el pH de la formulación descrita en el Ejemplo 3 a pH 3 con 0,2 g de 1N ácido clorhídrico. Esta solución fue estable (no se formó precipitación). Se ajustó el pH de la formulación descrita en el Ejemplo 3 a pH 10 con 15 % de hidróxido potásico. Esta solución fue estable (no se formó precipitación).

#### **Ejemplo 5 (estabilidad de DSP/sal de Zn en agua dura)**

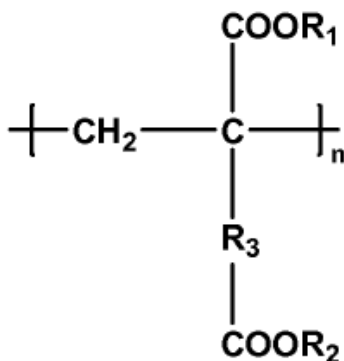
Se diluyeron 11,75 g de la solución descrita en el Ejemplo 1 (filtrada a través de un filtro de 0,2 micrómetros) con 38,25 g de agua dura (300 ppm de dureza del agua). La solución formada tenía un color ligeramente amarillo y fue estable (no se formó precipitación).

5 Debe apreciarse asimismo que todas las distintas realizaciones señaladas en el presente documento son intercambiables y es posible utilizar las características dentro de cualquier de los dibujos dentro de cada uno de los correspondientes dibujos para optimizar cualquiera y todas de las características desveladas de las polimerizaciones señaladas en el presente documento, así como la utilidad de las aplicaciones de control del olor y limpieza de los polímeros.

La descripción expuesta de los distintos procedimientos y realizaciones se ha presentado con fines ilustrativos. No se pretende ser exhaustivo y, evidentemente, son posibles muchas modificaciones y variaciones a la luz de las directrices expuestas.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa soluble de una sal de zinc de un poliácido que comprende las siguientes unidades de repetición:



5

en la que  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan entre un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo aromático, o un grupo alquilo cíclico o un poliéter y combinaciones de los mismos y  $R_3$  pueden seleccionarse entre un grupo alquilo, funcionalidad aromática, funcionalidad heteroaromática, grupo alquilo cíclico, grupo heterocíclico o combinaciones de los mismos, en la que al menos 50 % en moles de  $R_1$  y  $R_2$  son un átomo de hidrógeno para proporcionar funcionalidad ácido carboxílico para la formación de sal de zinc;

10 el valor de n proporciona un peso molecular promedio en número (Mn), medido por cromatografía de permeación de gel de 500-5000;

15 en el que la relación en peso entre Zn y el poliácido está en el intervalo de 0,01-0,15 y la concentración del poliácido en la composición acuosa es 5-15 % en peso y la concentración de Zn en la solución acuosa es 0,5-2,0 % en peso y el pH de dicha composición acuosa está en el intervalo de 3,0 - 11,0.

2. La composición de la reivindicación 1 en la que dicho poliácido tiene tríadas de  $^{13}\text{C}$  RMN que tienen una sindiotacticidad de más de 58,0 %.

3. La composición de la reivindicación 1 en la que  $R_1$  y  $R_2$  se seleccionan entre un átomo de hidrógeno y  $R_3$  comprende una unión metileno.

20 4. La composición de la reivindicación 1 en la que dicho poliácido indica una tríada de  $^{13}\text{C}$  RMN que tiene una sindiotacticidad de 58 % a 75 %.

5. La composición de la reivindicación 1 en la que dicho valor Mn está en el intervalo de 1500-3500.

6. La composición de la reivindicación 1 en la que la relación en peso entre Zn y dicho poliácido está en el intervalo de 0,01-0,09.

25 7. La composición de la reivindicación 1 en la que la concentración del poliácido en la solución acuosa es 6-12 % en peso.

8. La composición de la reivindicación 1 en la que la concentración de Zn en la solución acuosa es 0,8 - 1,5 % en peso.

30 9. La composición de la reivindicación 1 en la que el pH es menos de 7,0 o en la que el pH está por encima de 7,0 o en la que el pH está en el intervalo de 6,2-7,8.

10. La composición de la reivindicación 1 en la que se diluye con agua adicional la solución acuosa soluble que contiene el poliácido a 5-15 % en peso y Zn a 0,5-2,0 % en peso y proporciona una solución acuosa con el poliácido presente a 0,5-1,5 % en peso y el Zn presente a 0,05-0,2 % en peso.

35 11. La composición de la reivindicación 1 en la que dicha sal de zinc de dicho poliácido comprende una porción de un copolímero de un monómero de tipo vinilo, preferentemente, en la que dicho monómero de tipo vinilo comprende monómero acrilato, acetato de vinilo, haluros de vinilo, estireno, acrilamidas, monómeros de olefina o acilonitrilo.

12. La composición de la reivindicación 1 en la que dicha sal de zinc de dicho poliácido comprende una porción de un copolímero de un monómero de anhídrido de tipo vinilo, preferentemente, en la que dicha sal de zinc de dicho poliácido comprende anhídrido de ácido maleico o anhídrido de ácido itacónico.

40

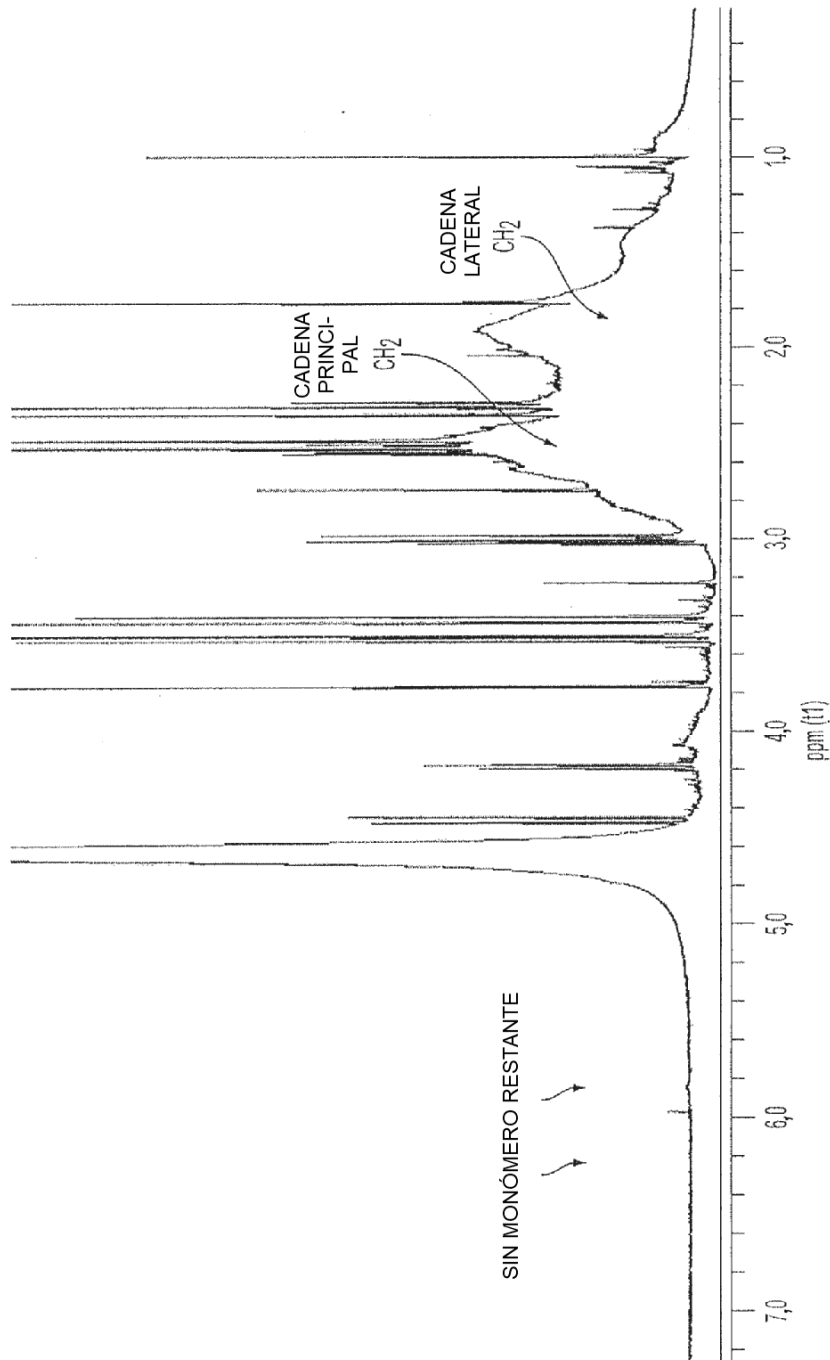


FIG. 1

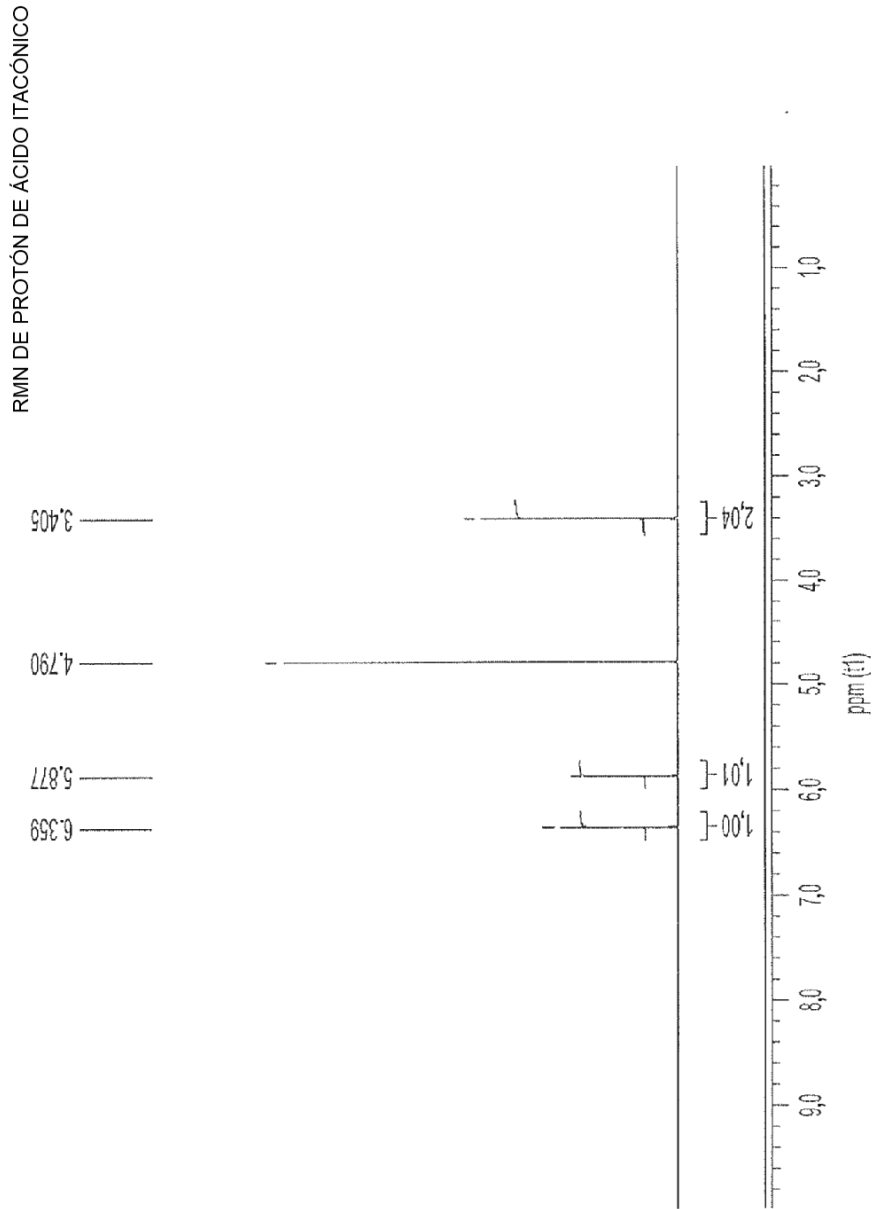


FIG. 2

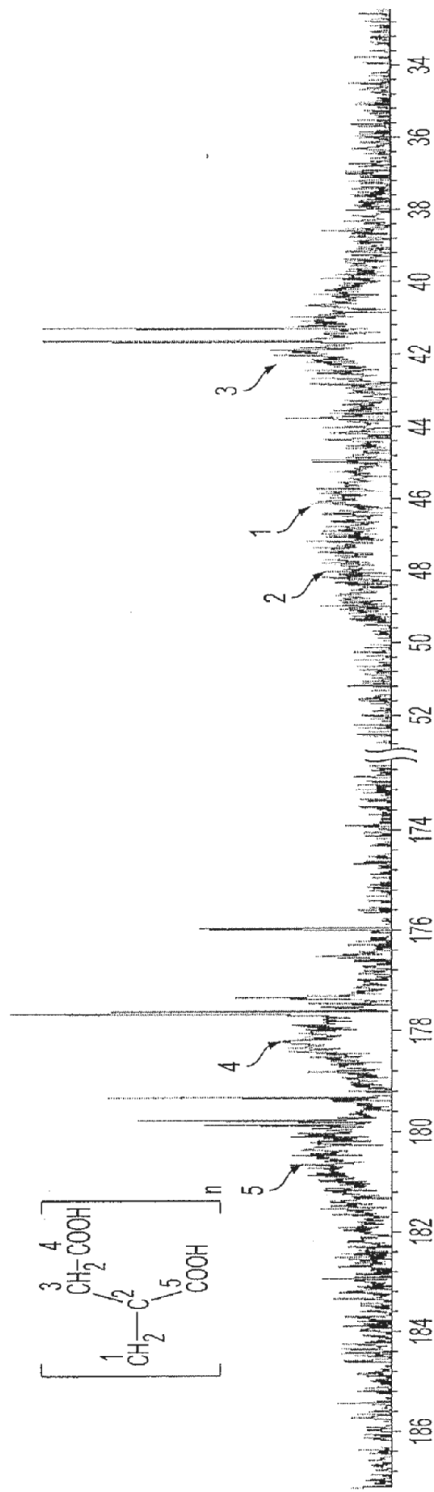


FIG. 3



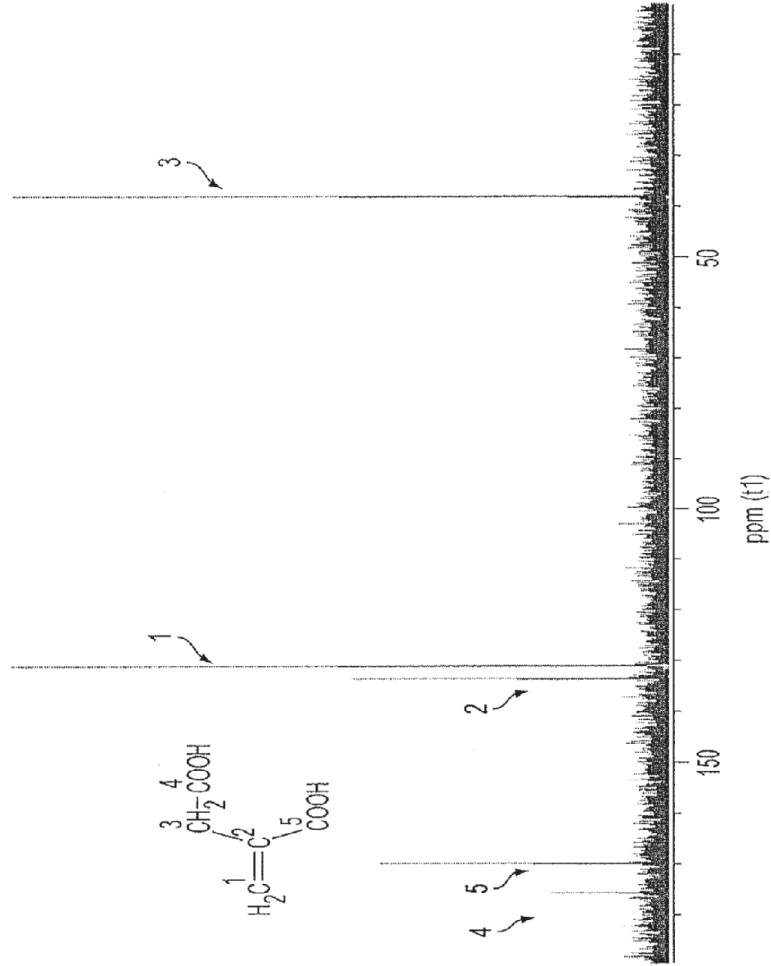


FIG. 4

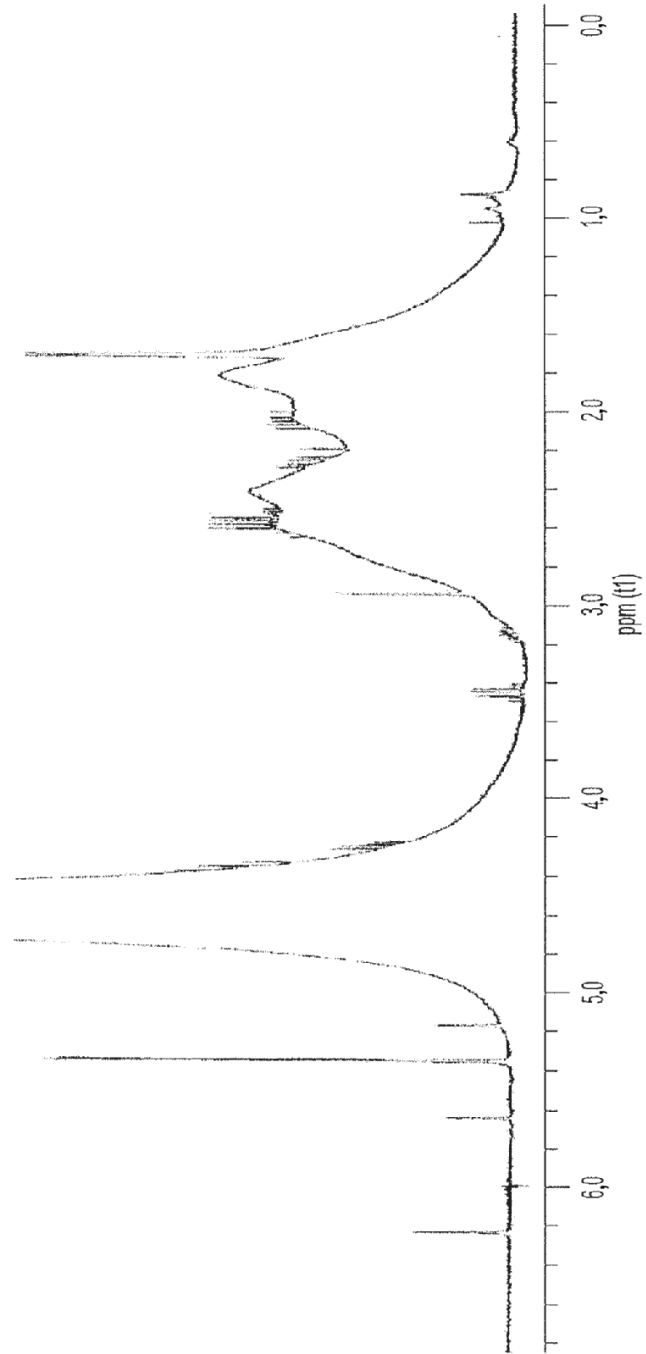


FIG. 5

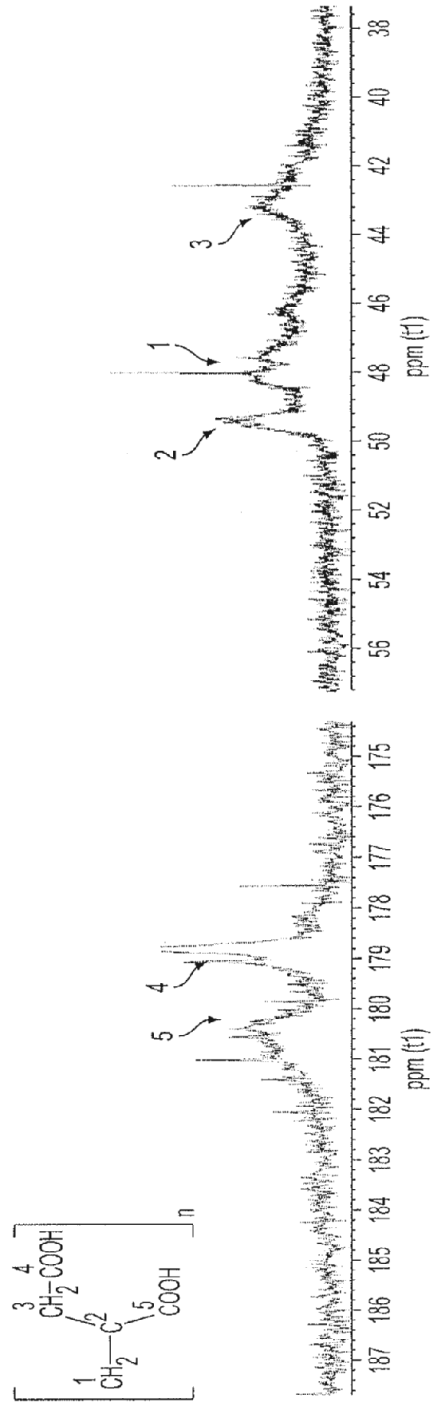


FIG. 6B

FIG. 6A