

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 403**

51 Int. Cl.:

**C08F 222/02** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2014 PCT/US2014/027879**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14143773**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2014 E 14716725 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2970542**

54 Título: **Copolímeros de ácido itacónico**

30 Prioridad:

**15.03.2013 US 201361792244 P**

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

**25.02.2020**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
(100.0%)  
9911 Brecksville Road  
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**TAMARESELVY, KRISHNAN;  
HSU, FENG-LUNG GORDON;  
BRIJMOHAN, SMITA;  
SHUSTER, FRANCINE I.;  
LAI, JOHN TA-YUAN y  
MAGO, GAURAV**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 744 403 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

Copolímeros de ácido itacónico

## 5 Antecedentes de la invención

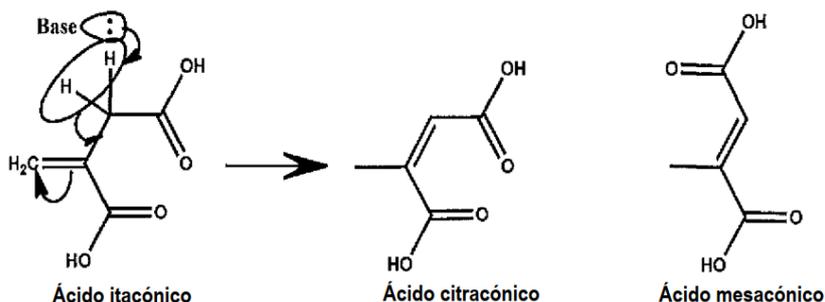
La tecnología descrita se refiere a un copolímero de ácido itacónico sustancialmente libre de los monómeros de vinilo trisustituídos menos reactivos (por ejemplo, ácido citracónico o ácido mesacónico) que pueden usarse, por ejemplo, como adyuvantes en aplicaciones de detergentes, como en el mercado de cuidado personal y del hogar.

10 Los adyuvantes (usados en el presente documento de manera intercambiable con "quelantes") se usan en limpiadores detergentes, típicamente sistemas que contienen tensioactivos, para extender y mejorar las propiedades de limpieza del limpiador detergente. La función del adyuvante es eliminar el calcio y otros iones metálicos indeseables de las soluciones de lavado mediante secuestro o precipitación. Además, los adyuvantes pueden quelar iones de dureza y proporcionar una función tamponante del pH y alguna funcionalidad antirredeposición que puede mejorar el rendimiento de la limpieza. El tripolifosfato de sodio inorgánico (STPP) es un adyuvante convencional que históricamente se ha utilizado en limpiadores detergentes. Sin embargo, existen problemas ambientales percibidos asociados con STPP y su uso se ha reducido o eliminado de muchos productos detergentes, como, por ejemplo, detergentes lavavajillas. La pérdida de STPP como adyuvante ha creado problemas inmediatos de rendimiento del producto en el mercado de detergentes lavavajillas, particularmente, en relación con la falta de eficiencia de limpieza y la formación de película debido a un fallo en la eliminación de residuos de iones metálicos.

25 Debido a la falta de rendimiento en los sistemas actuales de detergentes libres de fosfato, existe una necesidad insatisfecha en el mercado de un adyuvante funcional mejorado. Una solución de producto sostenible o "verde" con un rendimiento mejorado es altamente deseable.

Existen varias patentes de procesos en el estado de la técnica que proporcionan procesos para producir un homopolímero de ácido itacónico (IA). Un hilo común en el estado de la técnica es el uso de neutralización en el proceso. Por ejemplo, la patente de los EE. UU. n.º 5.223.592 informa que el aspecto crítico en la preparación de ácido itacónico es proporcionar la neutralización completa de un monómero de tipo ácido itacónico antes de realizar la reacción de polimerización. Se identifica que la neutralización completa tiene dos moles de neutralizador de base por cada mol de ácido itacónico. De manera similar, la patente de los EE. UU. n.º 5.336.744 describe un proceso que utiliza del 5 al 50 % de neutralización junto con un ion metálico polivalente y un iniciador. Otra patente de los EE. UU., la patente de los EE.UU. n.º 7.910.676 de la Universidad de New Hampshire enseña un proceso que utiliza un grado parcial de neutralización (25-75 %) y un iniciador para fabricar un polímero de alto peso molecular. El proceso de polimerización con ácido itacónico que implica una etapa de neutralización de acuerdo con las referencias anteriores conduce a una reordenación de los monómeros derivados de ácido itacónico disustituídos a los monómeros de vinilo trisustituídos menos reactivos (por ejemplo, monómeros derivados de ácido citracónico o ácido mesacónico como se muestra en la fórmula I a continuación). Tal isomerización a los monómeros trisustituídos da como resultado polímeros con residuos sin reaccionar y, posteriormente, provoca una eficacia de quelación reducida.

Fórmula I



45 Por el contrario, la polimerización del ácido itacónico en medio ácido no favorece la reorganización del ácido itacónico a ácido citracónico menos reactivo. La polimerización del ácido itacónico en un medio ácido se ha informado en "Polymerization of itaconic acid and some of its derivatives" Marvel et al, Journal of Organic Chemistry, (1959), 24, 599, y en "Polymerization of Itaconic Acid In Aqueous Solution: Structure Of The Polymer And Polymerization Kinetics At 25 °C Studied By Carbon-13 NMR", Grespos et al., Makromolekulare Chemie, Rapid Communications (1984), 5(9): 489-494. Sin embargo, estos métodos tienen desventajas, como una conversión deficiente con largos tiempos de polimerización y problemas de corrosividad. De manera similar, el documento WO 2001/21677 describe una polimerización de ácido itacónico que comprende un generador de radicales libres (persulfato) y un agente reductor que contiene fósforo, lo que da un producto con componentes de fósforo indeseables.

El documento US 4.485.223 enseña un copolímero de ácido (met)acrílico/ácido itacónico "esencialmente homogéneo".

El proceso que se enseña en la patente '223 enseña una etapa posterior a la neutralización, y las temperaturas del proceso varían de 80 a 120 °C, así como una cantidad de iniciador del 5 al 20 % en moles. El nivel de iniciador requerido en la etapa de polimerización del proceso del documento '223 da como resultado una solución de copolímero corrosiva (pH <1), lo que plantea importantes preocupaciones de seguridad desde el punto de vista del manejo que dificultaría el aumento a escala. Por otra parte, el alto nivel de iniciador utilizado en la polimerización que se enseña en la patente '223 proporciona un copolímero de color oscuro con un fuerte olor desagradable a azufre que no sería adecuado para su uso en el mercado del cuidado personal o del hogar. Las altas temperaturas utilizadas en el proceso del documento '223 hacen que el iniciador se descomponga rápidamente, provocando impurezas de ácido itacónico oxidado y/o sulfurado y resultando en un producto inferior.

El documento EP 0506246 A1 divulga homopolímeros o copolímeros de ácido itacónico.  
El documento US 2009/286947 A1 divulga polímeros de ácido policarboxílico.

Los polímeros y copolímeros de ácido itacónico con pureza mejorada y libres de impurezas de monómero de vinilo trisustituido que proporcionan capacidades mejoradas de quelación, antirredeposición, reducción de resistencia y estabilización de cloro, junto con los métodos de preparación de los mismos sería deseable.

#### Sumario de la invención

La tecnología divulgada, por lo tanto, resuelve el problema de la capacidad ineficaz de la unión de iones al proporcionar copolímeros y/o terpolímeros que se derivan de ácido itacónico sustancialmente puro y que están libres de impurezas de monómero de vinilo trisustituido y, por lo tanto, adecuados para aplicaciones de cuidado personal y cuidado del hogar.

Además, también se ha descubierto que los copolímeros de ácido itacónico parcialmente esterificados y/o el terpolímero exento de impurezas de monómero de vinilo trisustituido proporcionan una dispersión mejorada de partículas hidrófobas, por ejemplo, en aplicaciones de detergentes tales como detergentes para el lavado de la ropa y de la vajilla.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un copolímero de ácido itacónico que comprende unidades de monómero derivadas de ácido itacónico y unidades de comonómero derivadas de al menos uno de ácido acrílico, ácido metacrílico o sales, ésteres y anhídridos de los mismos, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS™, una marca registrada de Lubrizol Corporation) o sales del mismo, y combinaciones del mismo, en donde dicho copolímero está sustancialmente libre de impurezas de monómero de vinilo trisustituido, y en donde no más del 5 % en moles de los grupos de ácido carboxílico total de todos los monómeros están neutralizados, y además en donde el copolímero tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 100.000. El alcance de la invención se define mediante las reivindicaciones. La materia objeto fuera del alcance de las reivindicaciones se proporciona solo a título informativo.

(Preferentemente, las unidades de monómero derivadas del ácido itacónico están presentes en más del 25 o 50 % en moles, por ejemplo, entre el 60 y el 70 o el 80 % en moles, y las unidades de comonómero están presentes en menos del 50 o del 75 % en moles, tal como entre el 10 o el 20 y el 30 o el 40 % en moles o entre el 50 y el 70 % en moles. En una realización, la composición de polímero puede incluir unidades monoméricas derivadas de ácido itacónico y ácido (met)acrílico desde aproximadamente el 90 hasta aproximadamente el 99,9 % en moles y unidades monoméricas derivadas de AMPS desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 10 % en moles.

El copolímero o terpolímero puede ser desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 60 % esterificado.

La composición de polímero se incluye preferentemente en una solución de polímero acuosa que comprende la composición de polímero y agua. Cuando se encuentra en solución de polímero, la solución tiene preferentemente un pH superior a 1,8 y es transparente o sustancialmente transparente.

En un aspecto adicional, la tecnología descrita proporciona una solución o formulación de polímero del copolímero o terpolímero de ácido itacónico. La solución de polímero puede contener menos del 0,5 % p/p de monómero sin reaccionar basado en el peso total del polímero presente en la solución, y preferentemente, se puede caracterizar por un pH superior a 1,8.

En otro aspecto, la tecnología divulgada proporciona un proceso para preparar una solución de polímero del copolímero de ácido itacónico como se describe en el presente documento que comprende: preparar en un medio acuoso una solución de monómero de más del 25 % en moles de monómero de ácido itacónico con menos del 75 % en moles de una composición de comonómero que comprende ácido acrílico, AMPS o una mezcla de los mismos, en la que dicha composición de comonómero se añade a dicho monómero de ácido itacónico durante un período de aproximadamente 2 a 16 horas a una temperatura de polimerización superior a 60 °C en presencia de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5 % en moles de iniciador de polimerización, basado en la cantidad total de dichos monómeros. en donde la mezcla de reacción está libre de promotores metálicos, dicha composición de comonómero y al menos la mitad de dicho iniciador se agregan por separado y esencialmente de manera continua durante dicho período a dicho monómero de ácido itacónico en solución en dicho medio, y comprende además una

etapa de preneutralización de dicha solución de monómero con menos del 5 % en moles de un neutralizador por grupo ácido total presente dentro de dicha solución de monómero.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar una solución de polímero del polímero de ácido itacónico de cualquier reivindicación anterior que comprende: preparar en un medio acuoso una solución de monómero de ácido itacónico y polimerizar a una temperatura de polimerización superior a aproximadamente 60 °C en presencia de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5 % en moles de iniciador de polimerización, basado en la cantidad total de dichos monómeros. en donde la mezcla de reacción está libre de promotores metálicos y además comprende una etapa de preneutralización de dicha solución de monómero con menos del 5 % en moles de un neutralizador por grupo ácido total presente dentro de dicha solución de monómero.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar una solución de polímero del copolímero de ácido itacónico de la presente invención que comprende: preparar en un medio acuoso una solución de monómero de ácido itacónico y polimerizar a una temperatura de polimerización superior a aproximadamente 60 °C en presencia de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5 % en moles de iniciador de polimerización, basado en la cantidad total de dichos monómeros. en donde la mezcla de reacción está libre de promotores metálicos y además comprende una etapa de preneutralización de dicha solución de monómero con menos del 5 % en moles de un neutralizador por grupo ácido total presente dentro de dicha solución de monómero.

En una realización, el monómero de ácido itacónico y de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 10 % en peso, o de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 25 % en peso del iniciador se disuelven en el medio y el resto del iniciador se introduce durante el período.

En una realización, el iniciador es un sistema redox. En una realización preferida, el sistema redox contiene un oxidante de persulfato de sodio y un reductor que incluye una mezcla de una sal disódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y sulfito de sodio. En otra realización, el sistema redox contiene persulfato de sodio, perpivalato de butilo terciario u oxidante de perbenzoato de butilo terciario y un reductor que incluye una mezcla de una sal disódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y sulfito de sodio.

En algunas realizaciones, el neutralizador es una base que tiene menos del 25 % en moles de funcionalidad de ácido carboxílico.

El proceso puede incluir además una etapa de postneutralización de la solución de polímero resultante con hasta el 120 % de un neutralizador por grupo ácido en la solución de polímero.

En otra realización, el proceso puede incluir la etapa adicional de convertir la solución de polímero en un polvo mediante (i) granulación de polímero con bases inorgánicas, (ii) secado por pulverización de la solución de polímero preneutralizada, o (iii) granulación de los polvos secados por pulverización con aglutinantes.

Un aspecto adicional de la tecnología descrita es un detergente para lavavajillas que comprende el copolímero o terpolímero de ácido itacónico, o una solución de polímero que contiene el copolímero o terpolímero de ácido itacónico. De manera similar, la tecnología descrita proporciona un detergente para el lavado de la ropa y un limpiador de superficies duras que comprende el copolímero o terpolímero de ácido itacónico, o una solución de polímero que contiene el copolímero o terpolímero de ácido itacónico.

El detergente para lavavajillas puede estar en forma de gel, líquido, polvo, barras, pasta, pastillas comprimidas de una sola capa duras o blandas, pastillas comprimidas de varias capas duras o blandas, detergentes en unidosis monofásicas, unidosis multifásicas o dosis unitaria. El detergente para el lavado de la ropa puede estar en forma de gel, líquido, polvo, barras, pasta, pastillas comprimidas de una sola capa duras o blandas, pastillas comprimidas de varias capas duras o blandas, detergentes en unidosis monofásicas, unidosis multifásicas o dosis unitaria.

En una realización, el copolímero puede emplearse en una formulación cosméticamente aceptable, por ejemplo, un champú o formulación de limpieza corporal.

En una realización, la composición de polímero y/o la solución/formulación de polímero pueden emplearse en un método de quelación de iones proporcionando la composición de polímero o la formulación de polímero a una composición cosmética, farmacéutica o industrialmente aceptable. La presente invención proporciona un método para quelar iones metálicos a partir de una solución que comprende añadir a una solución que contiene iones metálicos o susceptible de contener iones metálicos, un copolímero de ácido itacónico de la presente invención.

En el presente documento se describe un método para proporcionar tratamiento de agua industrial y/o purificación de agua industrial que comprende agregar un agente de control de depósitos que comprende un polímero de ácido itacónico como se describió anteriormente a una solución de agua que necesita agua industrial que se agrega a un lodo o suspensión de perforación de un polímero de ácido itacónico y poner en funcionamiento un taladro con tratamiento y/o purificación de agua industrial. El método puede incluir mezclar el polímero de ácido itacónico con otros inhibidores de incrustación y/o agentes dispersantes conocidos que comprenden fosfonatos, homo o copolímeros de ácido polimaleico y/o poliacrílico; y/o inhibidores de la corrosión que comprenden toliltriazol, polifosfatos; fosfonatos y

molibdato.

En el presente documento se describe un método para proporcionar modificación reológica en operaciones de perforación y/o aplicaciones de transporte de suspensión que comprende agregar a un lodo o suspensión de perforación un polímero de ácido itacónico y poner en funcionamiento un taladro con el lodo o suspensión de perforación. El método puede incluir mezclar el polímero de ácido itacónico con otros inhibidores de incrustación y/o agentes dispersantes conocidos que comprenden fosfonatos, homo o copolímeros de ácido polimaleico y/o poliacrílico; y/o inhibidores de la corrosión que comprenden toliltriazol, polifosfatos; fosfonatos y molibdato.

10 Breve descripción de los dibujos

Figura 1: <sup>1</sup>H RMN de la muestra comparativa I

Figura 2: <sup>1</sup>H RMN de la muestra comparativa II

Figura 3: <sup>1</sup>H RMN de la muestra 5

15 Descripción detallada de la invención

Diversas características y realizaciones preferentes se describirán a continuación a modo de ilustración no limitante.

20 Un primer aspecto de la invención es un copolímero itacónico como se define en las reivindicaciones. Tal como se usa en el presente documento, el término polímero o copolímero puede incluir cualquier tipo de polímero, como, por ejemplo, copolímeros aleatorios o de bloque, terpolímeros u otros polímeros que contienen más de dos monómeros ("polímeros mejorados"). El copolímero mejorado puede proporcionar una mayor eficacia de adyuvante para el cuidado personal, cuidado del hogar, cuidado de la salud y aplicaciones industriales e institucionales (I&I). Los polímeros mejorados pueden consistir en, consisten esencialmente en monómeros derivados del ácido itacónico o comprenden un ácido acrílico, comonómeros derivados del ácido metacrílico o del ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS) u otros comonómeros que contienen ácido carboxílico, tales como el ácido maleico y el ácido fumárico.

30 Tal como se usa en el presente documento, el ácido (met)acrílico se refiere tanto al ácido acrílico como al ácido metacrílico. Además, cuando se habla de ácido itacónico, el ácido (met)acrílico y AMPS, en relación con un polímero, copolímero y/o terpolímero, debe entenderse que la referencia a la forma ácida abarca la unidad de monómero derivada de los mismos. Por tanto, por ejemplo, se entiende que un polímero de ácido itacónico y ácido acrílico comprende unidades monoméricas derivadas de ácido itacónico y unidades monoméricas derivadas de ácido acrílico.

35 El ácido itacónico es un compuesto orgánico que no es tóxico y puede derivarse de recursos renovables. El ácido itacónico puede obtenerse mediante la destilación de ácido cítrico o mediante la fermentación de carbohidratos como la glucosa utilizando *Aspergillus terreus*. El ácido itacónico puede denominarse ácido metileno succínico o ácido 2-metilidenobutanodioico. El ácido itacónico puede estar representado por la fórmula  $C_5H_6O_4$  o por la fórmula  $CH_2=C(COOH)CH_2COOH$ .

40 El polímero mejorado es un copolímero o terpolímero en el que la cadena principal del polímero comprende unidades estructurales derivadas de ácido itacónico, o un anhídrido, éster o sal del mismo y al menos uno de ácido (met)acrílico y sus anhídridos, ésteres y sales, AMPS y sales del mismo (denominados colectivamente ácido (met)acrílico y AMPS).

45 Las sales del ácido (met)acrílico y AMPS pueden ser las mismas que las sales del ácido itacónico, a saber, sales de sodio, potasio o amonio y sales de amonio alquiladas, como la sal de trietilamonio, y sales de hidroxilamonio alquiladas, como la sal de trietanolamonio.

50 El copolímero mejorado contiene unidades de monómero derivadas del ácido itacónico. Preferentemente, el copolímero mejorado puede contener más de aproximadamente el 25 % en moles, el 50 % en moles, el 60 % en moles, o más del 70 % en moles, de unidades de monómero derivadas del ácido itacónico. En algunas realizaciones, el copolímero mejorado puede contener de aproximadamente el 35 % en moles a aproximadamente el 60 % en moles, o el 35, el 50 o el 60 % en moles a aproximadamente el 70 o el 80 % en moles de unidades de monómero derivadas del ácido itacónico. En ciertos casos, las unidades de monómero derivadas del ácido itacónico pueden ser de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 99 % en moles, o de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 95 % en moles, o incluso de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 90 % en moles, y en algunos casos de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80 % en moles. En ciertos casos, aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 15 o el 20 % en moles, o de aproximadamente el 0,5 o el 1,0 a aproximadamente el 2,5 o el 5 o el 10 % en moles de las unidades de monómero derivadas de ácido itacónico pueden reemplazarse por unidades de monómero derivadas de AMPS.

65 El copolímero mejorado puede contener opcionalmente unidades de comonómero derivadas de ácido (met)acrílico u otros comonómeros que contienen ácido carboxílico, tales como el ácido maleico y el ácido fumárico. La cantidad de unidades de comonómero derivadas del ácido (met)acrílico u otros comonómeros que contienen ácido carboxílico, como el ácido maleico y el ácido fumárico, puede ser de hasta aproximadamente el 75 % en moles, el 50 % en moles del copolímero y/o terpolímero, o hasta aproximadamente el 30 o 40 % en moles. En ciertos casos, las unidades de

comonomero derivadas del ácido (met)acrílico pueden ser de aproximadamente el 15 o el 20 o el 25 % en moles a aproximadamente el 30 o el 40 o el 50 % en moles de la composición de copolímero o terpolímero. En ciertos casos, aproximadamente del 0,1 a aproximadamente el 15 o el 20 % en moles, o de aproximadamente el 0,5 o el 1,0 a aproximadamente el 2,5, o el 5 o el 10 % en moles de las unidades de comonomero derivadas de ácido (met)acrílico pueden reemplazarse por unidades de comonomero derivadas de AMPS.

El copolímero mejorado también puede contener unidades de comonomero derivadas de AMPS. La cantidad de unidades de comonomero derivadas de AMPS puede ser de hasta aproximadamente el 75 % en moles, el 50 % en moles del copolímero y/o terpolímero, o hasta aproximadamente el 30 o 40 % en moles. En ciertos casos, las unidades de comonomero derivadas de AMPS pueden ser de aproximadamente el 15 o el 20 o el 25 % en moles a aproximadamente el 30 o el 40 o el 50 % en moles de la composición de copolímero o terpolímero. En algunos casos, las unidades de comonomero de AMPS pueden reemplazar una porción de los monómeros de ácido itacónico, monómeros de ácido (met)acrílico, o una combinación de los mismos. Los monómeros derivados de AMPS pueden reemplazar de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 20 % en moles, o de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 10 o el 15 % en moles, o de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 2,5 o el 5 % en moles de los monómeros de ácido itacónico, monómeros de ácido (met)acrílico, o una combinación de los mismos, en cuyo caso los otros comonomeros estarán en el intervalo de aproximadamente el 80 o el 85 a aproximadamente el 99,9 % en moles, o aproximadamente el 90 o el 95 a aproximadamente el 99,5 % en moles, o aproximadamente el 97,5 a aproximadamente el 99 % del copolímero y/o terpolímero.

Los copolímeros mejorados están libres o sustancialmente libres de restos de isómeros de monómero de vinilo trisustituídos de ácido itacónico, como ácido citracónico y ácido mesacónico. Por "sustancialmente libre de restos de isómeros de monómeros de vinilo trisustituídos", se entiende que hay una cantidad insuficiente de los restos de isómeros presentes en el copolímero mejorado para efectuar la eficacia del copolímero mejorado, es decir, esta cantidad es inferior al 0,5 % en moles, o el 0,1 % en moles, o inferior al 0,05 % en moles, o inferior al 0,01 % en moles, basado en el número de unidades de monómero en el copolímero mejorado.

Además, la solución de polímero mejorada puede incluir menos del 0,5 % p/p de monómero y comonomero sin reaccionar en función del peso total del copolímero presente en la solución, o menos del 0,25 % p/p, o libre o sustancialmente libre de monómero y comonomero sin reaccionar. En este caso de nuevo, por "sustancialmente libre de monómero sin reaccionar" se entiende que hay una cantidad insuficiente de monómero sin reaccionar presente en la solución de polímero mejorada para afectar a la eficacia de la solución, como, por ejemplo, menos del 0,5 % en moles, o el 0,1 % p/p, o menos del 0,05 % p/p, o menos del 0,01 % p/p, o menos del 0,001 % p/p, basado en el peso del polímero mejorado en la solución, o desde menos del 2,5 o el 2,0 % en peso, o el 1 % en peso, o menos del 0,5 % en peso, o menos del 0,1 % en peso.

Los copolímeros mejorados tienen pesos moleculares promedio en número (Mn) de 500 a 100.000, preferentemente de aproximadamente 1000 a 50.000, más preferentemente, de aproximadamente 2500 a aproximadamente 25.000. El copolímero también puede tener un Mn de aproximadamente 3000 a aproximadamente 20.000. En algunas realizaciones, el Mn de los copolímeros mejorados puede ser de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 o de 1000 a aproximadamente 5000. En algunas realizaciones, la composición de polímero puede tener un Mn de 500. De forma análoga, el copolímero mejorado puede tener una polidispersidad de aproximadamente 1 a 20, más preferentemente, de 1 a 10, o de 1 a 5 u 8.

Los copolímeros mejorados se pueden preparar polimerizando una cantidad importante de monómero de ácido itacónico con al menos uno de los comonomeros de ácido (met)acrílico, comonomero de AMPS o combinaciones de los mismos. El proceso de polimerización puede proporcionar polímeros y copolímeros aleatorios o de bloque homogéneos, sustancialmente homogéneos.

Los copolímeros de bloque se definen en la técnica como polímeros derivados de dos o más monómeros diferentes en los que múltiples secuencias, o bloques, del mismo monómero se alternan en serie con los diferentes bloques de monómero. Los copolímeros de bloque pueden contener dos bloques (dibloque), tres bloques (tribloque), o más de tres bloques (multibloque). Los copolímeros de bloque pueden ser copolímeros alternos con los dos o más monómeros diferentes a lo largo de la cadena principal del polímero a intervalos regularmente alternos. También hay copolímeros periódicos en los que los dos o más monómeros están dispuestos en una secuencia que se repite regularmente, y copolímeros estadísticos en los que la secuencia de los dos o más monómeros diferentes se repite en función de una regla estadística. Preferentemente, el copolímero de bloque creado de acuerdo con el proceso de la invención es un copolímero multibloque alternativo.

En un aspecto de la invención, los copolímeros mejorados de la invención pueden sintetizarse mediante polimerización por radicales libres de la mezcla de monómeros descrita anteriormente. Los copolímeros pueden prepararse mediante técnicas de solución, dispersión, precipitación, polimerización, en masa o a granel, en emulsión (o emulsión inversa) que son bien conocidas en la técnica de los polímeros.

En un aspecto, los presentes copolímeros se preparan por polimerización en solución en un medio acuoso. Por medio acuoso se entiende agua, mezclas de agua y otros disolventes tales como alcoholes, así como los alcoholes solos.

La polimerización se puede llevar a cabo en una variedad de disolventes, como alcoholes, éteres, ésteres, disolventes aromáticos, glicoles, éteres de glicol y ésteres de glicol, todos los cuales se consideran medios acuosos en el presente documento. Los disolventes preferidos incluyen alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol t-butílico, acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de butilo, benceno, tolueno, metiletilcetona y cloruro de metileno. Estos disolventes se pueden usar también en combinación con disolventes de hidrocarburos como el hexano, el ciclohexano y alcoholes minerales. Un medio acuoso preferido es el agua. Otro disolvente preferido es una mezcla de alcohol isopropílico y agua. El alcohol isopropílico es otro medio acuoso preferido.

El proceso de polimerización se completa en un medio acuoso en presencia de un iniciador de polimerización y a temperaturas más bajas que las enseñadas en el estado de la técnica. En general, el ácido (met)acrílico, AMPS, combinaciones de los mismos y el iniciador se agregan por separado del ácido itacónico, pero también se pueden agregar simultáneamente con el ácido itacónico. El ácido acrílico, el ácido metacrílico y el AMPS se copolimerizan esencialmente de la misma manera con el ácido itacónico y, por lo tanto, pueden intercambiarse o mezclarse en el proceso para dar productos con esencialmente el mismo peso molecular y características mejoradas de unión a iones metálicos para un copolímero de AMPS o relación molar de ácido (met)acrílico/itacónico.

El proceso incluye una etapa de preneutralización en la que el pH de la solución de polimerización se neutraliza con un neutralizador, (es decir, una fuente de sodio, potasio o amonio y amonio alquilado como el trietilamonio e hidroxilamonio alquilado como el trietanolamonio) a un pH típicamente mayor que aproximadamente 1,8, o mayor que aproximadamente 2 o 3. Cuanto más cercano sea el pH al neutro (es decir, 7), menos corrosiva será la solución de polímero. Sin embargo, cuanto mayor sea la cantidad de neutralización, más probable es que el ácido itacónico se isomerice. Por tanto, el neutralizador se agrega en una cantidad adecuada para alcanzar un pH mayor que 1,8 pero menor que el umbral crítico en el que se isomerizará el ácido itacónico. En general, el neutralizador se puede agregar durante la etapa de preneutralización a una dosis para neutralizar no más del 20 % en moles de los grupos de ácido carboxílico de los monómeros de ácido itacónico. El neutralizador se agrega durante la etapa de preneutralización a una dosis para neutralizar menos del 5 % en moles del total de grupos de ácido carboxílico de todos los monómeros (se hace referencia en términos del grado de neutralización, basado en el % en moles de ácido).

El proceso también puede incluir un paso posterior a la neutralización en el que el pH del producto final se neutraliza con un neutralizador. La posneutralización puede hacer que el copolímero sea más alcalino para que pueda emplearse en aplicaciones de pH alto. Se puede agregar una cantidad de hasta aproximadamente el 120 % en moles de la cantidad de neutralizador necesaria para neutralizar completamente el copolímero durante la postneutralización, o hasta aproximadamente el 100 % en moles. En otra realización, se puede agregar un neutralizador de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 100 % en moles, o de aproximadamente el 65 o el 70 o el 75 a aproximadamente el 85, o el 90 o el 95 % en moles.

El neutralizador puede ser una base de metal alcalino, amonio y/o base de amina. Las bases de metales alcalinos adecuadas para la neutralización incluyen hidróxido de sodio, hidróxido potásico e hidróxido de litio, mientras que las bases adecuadas de amonio y amina incluyen amoniaco, hidróxido de amonio, mono-, di- y trialquilaminas que tienen de 1 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo, piridina, morfolina y lutidina. El neutralizador también puede ser una base con funcionalidad de ácido carboxílico, aunque se prefiere que dicho neutralizador tenga menos del 25 % en moles de funcionalidad de ácido carboxílico. Los ejemplos de neutralizadores que tienen funcionalidad de ácido carboxílico incluyen, pero sin limitación, aminoácidos, péptidos, polipéptidos y sus derivados. El aminoácido se puede elegir de entre, por ejemplo, la alanina, arginina, asparagina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, ácido glutámico, glicina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, triptófano, tirosina y valina.

Cualquier iniciador de radicales libres, soluble en agua, puede usarse como el iniciador de polimerización de este proceso. Los iniciadores adecuados incluyen persulfatos tales como persulfato de sodio y potasio, así como sistemas redox.

Otros iniciadores, incluyen iniciadores de peroxo y/o azotipo, tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoílo, peróxido de acetilo y peróxido de laurilo, peroxipivalato de t-butilo, peróxido de t-butil cumilo y/o hidroperóxido de cumeno, peróxido de di-t-butilo y/o hidroperóxido de t-butilo, peroxidicarbonato de etil hexilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, 4-(t-butilperoxiloperoxi-carbonil)-3-hexil-6-7-(t-butilperoxicarbonil)heptil 1 ciclohexeno (4-TBPCH), peroxineodecanoato de t-butilo y otros peróxidos orgánicos vendidos por Elf Atochem North America, Inc., Filadelfia, Pa., bajo los nombres comerciales de Lupersol, Lupercol, Lucidol y Luperox; perácidos orgánicos, tales como ácido peracético; y agentes productores de radicales libres solubles en aceite y agua, tales como azobis-dimetilvaleronitrilo, 2,2'-azobisisobutironitrilo, azobis-metilbutironitrilo y otros vendidos por DuPont, Wilmington, Del. bajo el nombre comercial VAZO y por WAKO Pure Chemical Industries, Richmond, Va. bajo el nombre comercial de V-40 a V501; y sus mezclas también se pueden usar en combinación con iniciadores solubles en agua. Los iniciadores solubles en aceite preferidos son el peroxibenzoato de T-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de T-butilcumilo, peroxipivalato de t-butilo, peróxido de laurilo, hidroperóxido de cumeno, peroxidicarbonato de etil hexilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, 4-(t-butilperoxiloperoxi-carbonil)-3-hexil-6-7-(t-butilperoxicarbonil)heptil 1 ciclohexeno, hidroperóxido de cumeno y peroxineodecanoato de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, benzoílo, peróxido y combinaciones de los mismos.

Los reductores adecuados para el sistema redox incluyen compuestos de azufre, como, por ejemplo, la sal de sodio del ácido hidroximetanosulfínico, una mezcla de una sal disódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético y sulfito de sodio, Brugit™ FF6 y FF7 (marcas registradas de Bruggemann), sulfito de sodio, disulfito de sodio, tiosulfato de sodio y aducto de acetona-bisulfito. Un sistema redox típico puede incluir, consistir esencialmente en, o consistir en, por ejemplo, oxidantes de tipo persulfato de sodio con reductores de tipo bisulfito de sodio, como Brüggolit™ FF6. En una realización, la mezcla de reacción está libre de promotores metálicos, como el cobre.

El iniciador de polimerización debe estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 5 % en moles basado en la cantidad total de los monómeros. Todo o al menos la mitad del iniciador se puede agregar por separado del monómero de ácido itacónico. En una realización, el iniciador se puede agregar esencialmente de manera continua durante todo el período de polimerización. El iniciador también se puede agregar en cantidades discretas en varios momentos durante el período de polimerización. Preferentemente, de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 25 o el 50 % en peso de la carga del iniciador se disuelve junto con el ácido itacónico en el medio acuoso y el resto (es decir, el 50 o del 75 al 99,5 % en peso) del iniciador, preferentemente como una solución acuosa, durante el período de polimerización o con el ácido (met)acrílico y/o monómeros de AMPS. La concentración del iniciador en la solución de adición acuosa es normalmente de aproximadamente el 0,5 al 10 % en peso.

Se puede emplear un agente blanqueador para mejorar el color de la mezcla de polímeros. Los agentes blanqueadores pueden incluir, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, sus derivados y productos de adición que liberan peróxido de hidrógeno.

El proceso de polimerización también puede incluir un agente de limpieza de peróxido para reducir y/o eliminar los residuos de peróxido de hidrógeno de cualquier agente blanqueador que pueda haberse empleado. Los ejemplos de agentes de limpieza de peróxido pueden incluir enzimas de limpieza de peróxido y/o agentes reductores químicos y/o procesos de calor que eliminan el peróxido de hidrógeno. Las enzimas de limpieza de peróxido se refieren a enzimas que pueden catalizar la conversión de peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno, como la catalasa (EC 1.11.1.6). Ejemplos de catalasas incluyen las derivadas de bacterias como la cepa de Bacillus, Pseudomonas o Streptomyces; levadura como Candida, Kluyveromyces, Pichia, Saccharomyces, Schizosaccharomyces o Yarrowia; hongos como la cepa de Acremonium, Aureobasidium, Aspergillus, Bjerkandera, Ceriporiopsis, Coprinus, Coriolus, Cryptococcus, Filibasidium, Fusarium, Humicola, Magnaporthe, Mucor, Myceliphthora, Neocallimastix, Neurospora, Paecilomyces, Penicillium, Phanerochaete, Phlebia, Piromyces, Pleurotus, Schizophyllum, Scytalidium, Talaromyces, Thermoascus, Thielavia, Tolypocladium, Trametes o Trichoderma; o animales como el hígado de cerdo, hígado de ternera. Ejemplos no limitantes de catalasas adecuadas se describen en los documentos WO 92/17571, CN 1563373, US 2003100112-A1, EP 1336659-A, US 2003/074697, patente de los EE.UU. n.º 6.201.1671, patente de los EE.UU. n.º 6.022.721, EP 931831-A, JP 11046760-A, WO 93/17721, WO 93/09219, JP 1086879-A y/o JP 63003788-A. Ejemplos no limitantes son T 100; Terminox™ Ultra 200L (Novazyme); Oxy-Gone 400 (GOD; Fermcolase 1000 (Mitsubishi Gas Chemical) o Thermocatalase CTL 200 o JH CT 1800 (Mitsubishi Gas Chemical). Dependiendo de la actividad de la catalasa y el pH del licor utilizado para aplicar la catalasa, preferentemente la cantidad de catalasa utilizada es de 0,001 a 1 g/l, especialmente alrededor de 5 g/l de licor utilizado para aplicar la catalasa. El sistema reductor químico se refiere a cualquier(cualesquiera) agente(s) reductor(es) químico(s) para eliminar el peróxido de hidrógeno catalizando la conversión del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno. Los agentes reductores ejemplares incluyen, por ejemplo, tiosulfato de sodio, bisulfito de sodio, hidrosulfito de sodio e hiposulfato de sodio.

Opcionalmente, otros aditivos de polimerización y coadyuvantes de procesamiento que son bien conocidos en la técnica de polimerización en solución, como, un agente de transferencia de cadena, disolventes, emulsionantes, adyuvantes de procesamiento, antiespumantes, agentes tamponantes, agentes quelantes, electrolitos inorgánicos, estabilizadores poliméricos, biocidas y agentes de ajuste del pH se pueden incluir en el sistema de polimerización.

La polimerización se puede llevar a cabo en una variedad de disolventes, como alcoholes, éteres, ésteres, disolventes aromáticos, glicoles, glicerol, éteres de glicol y ésteres de glicol. Los disolventes preferidos incluyen alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol t-butílico, acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de butilo, benceno, tolueno y cloruro de metileno. Estos disolventes se pueden usar también en combinación con disolventes de hidrocarburos como el hexano, el ciclohexano y alcoholes minerales. Un disolvente preferido es una mezcla de alcohol isopropílico y agua o alcohol isopropílico o agua.

La temperatura de polimerización y la duración de la polimerización influyen en la determinación de la naturaleza del copolímero resultante.

La polimerización se lleva a cabo a una temperatura superior a aproximadamente 60 °C opcionalmente en agua. En otra realización, la polimerización se lleva a cabo en agua/alcohol (como, por ejemplo, alcohol isopropílico) disolvente mixto a una temperatura superior a aproximadamente 60 °C. En una realización adicional, la polimerización se lleva a cabo en agua a una temperatura de polimerización de 99, o 95, o 90 °C o menos. En una realización adicional, la polimerización se lleva a cabo en un disolvente de alcohol (tal como, por ejemplo, alcohol isopropílico) a una temperatura superior a 60 °C.

La presencia de disolvente de alcohol puede dar como resultado la esterificación parcial de los grupos de ácido, de modo que el copolímero resultante comprende la funcionalidad del éster. El porcentaje de grupos ácido en el copolímero que se esterifica puede depender, en parte, de la temperatura y presión a la que se mantiene la polimerización. El copolímero resultante puede ser de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 60 % en moles esterificado, es decir, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 60 % del total de grupos ácido de todos los monómeros en el copolímero están esterificados. El copolímero también puede estar de aproximadamente el 0,5, o el 1 a aproximadamente el 50 % esterificado, o del 1,5, o el 5, o el 10 a aproximadamente el 40 % esterificado. En algunas realizaciones, el copolímero puede estar de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 10 o el 15 % esterificado. En algunas realizaciones, los copolímeros están esencialmente libres o completamente libres de grupos ácido esterificados.

El período de polimerización puede mantenerse de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 horas. La solución final de polimerización se mantiene generalmente a la temperatura de polimerización hasta que se completa la reacción después de la finalización del período de adición de los comonómeros de ácido (met)acrílico y/o AMPS y del iniciador.

Mediante la selección de los parámetros de reacción anteriores dentro de los intervalos especificados, los copolímeros aleatorios o de bloque y/o los terpolímeros de ácido itacónico, ácido (met)acrílico y/o AMPS se pueden preparar con pesos moleculares promedio en número (Mn) de 500 a 100.000, preferentemente de aproximadamente 1000 a 50.000, más preferentemente de 1000 a 10.000.

De manera importante, los polímeros mejorados, por ejemplo, copolímeros y/o terpolímeros, producidos de acuerdo con el proceso anterior estarán libres o sustancialmente libres de restos de isómeros de monómero de vinilo trisustituídos de ácido itacónico, como ácido citracónico y ácido mesacónico. Además, la solución de polímero resultante incluirá menos del 0,5 % p/p de monómero sin reaccionar basado en el peso total del copolímero presente en la solución, o menos del 0,25 % p/p, o libre o sustancialmente libre de monómero sin reaccionar.

Además, la solución de polímero será transparente o sustancialmente transparente. La transparencia de una solución se puede medir en términos de la turbidez de la solución; es decir, la nubosidad o la nebulosidad de la solución. La turbidez se mide en un nefolómetro en unidades de turbidez nefelométrica ("NTU"). Por transparente se entiende que la solución tiene una turbidez de menos de 5 NTU. Sustancialmente transparente significa que la solución de polímero tiene una turbidez de entre aproximadamente 5 y 100 NTU, o más preferentemente 5 y 50 NTU, De 5 a 25 NTU o de 5 a 15 NTU.

Las realizaciones preferidas del proceso instantáneo incluyen aquellas en las que se copolimeriza de aproximadamente el 30 al 40 % en moles de ácido acrílico con aproximadamente el 60 al 70 % en moles de ácido itacónico. En un proceso especialmente preferido, aproximadamente el 30 al 40 % en moles de ácido acrílico, se añaden el 1 a 2 % en moles de persulfato de sodio y el 1 a 2 % en moles de Brüggolit™ FF6 por separado durante un período de aproximadamente 3 a 5 horas a una solución acuosa de aproximadamente el 60 a 70 % en moles de ácido itacónico a una temperatura de aproximadamente 60 °C a 80 °C, y la solución de polimerización se mantiene a temperatura durante 4 horas adicionales después de la adición.

Los copolímeros mejorados pueden consistir esencialmente de aproximadamente el 30 al 40 % en moles de ácido (met)acrílico o unidades derivadas de AMPS y de aproximadamente el 60 al 70 % en moles de unidades derivadas de ácido itacónico, o pueden consistir esencialmente de aproximadamente el 25 al 35 % en moles de ácido (met)acrílico, del 5 al 15 % en moles de unidades derivadas de AMPS, y de aproximadamente el 50 al 60 % en moles de unidades derivadas de ácido itacónico, y que tienen un peso molecular promedio en número de 500 a 100.000, preferentemente de aproximadamente 1000 a 50.000, más preferentemente de 1000 a 10.000. El copolímero se agregará normalmente a sistemas acuosos. La solución final de polimerización, como tal, diluida o concentrada como se desee, generalmente se usará sin aislamiento del producto de copolímero.

Los polímeros líquidos también se pueden secar utilizando diversas técnicas de secado como se conoce en el estado de la técnica [Handbook of Industrial Drying, por Arun S. Mujumdar, Tercera Edición, 2007]. Algunos secadores de polímeros de uso común son secadores rotativos, secador flash, secador por pulverización, secador de lecho fluidizado, secador de lecho fluidizado vibrado, secador de lecho fluido de contacto, secador de paletas, secador de placas, granulación por pulverización y secador de espiral DRT.

La evaluación de estos copolímeros mejorados ha demostrado que son superiores a los polímeros de ácido itacónico del estado de la técnica.

Por lo tanto, los copolímeros mejorados pueden emplearse en un método de quelación de iones de dureza (por ejemplo, quelación o secuestro de iones metálicos y similares) de una solución. El método puede comprender agregar a una solución que contenga iones de dureza, o estar sujeto a contener iones de dureza, los copolímeros mejorados o sus soluciones. Muchas aplicaciones en la industria del cuidado personal y del hogar están sujetas a líquidos que contienen iones de dureza, por ejemplo, agua dura.

El agua dura es agua que tiene un alto contenido mineral o "iones de dureza" (en contraste con "agua blanda"). Los iones de dureza más frecuentes son generalmente calcio y magnesio, pero otros iones de dureza pueden incluir, por ejemplo, hierro, aluminio y manganeso. El nivel de "dureza" se puede medir, por ejemplo, tomando la suma de las concentraciones molares totales de los iones de dureza en el sistema, como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , en unidades mol/l o mmol/l. La dureza también se puede medir en otras unidades, como, por ejemplo, ppm, donde las ppm se pueden definir en términos del contenido mineral en el agua, como, por ejemplo, 1 mg/l de  $\text{CaCO}_3$ .

Por tanto, los copolímeros mejorados o sus soluciones pueden emplearse como adyuvantes para mejorar el rendimiento del detergente en, por ejemplo, productos para el cuidado del hogar, productos de tratamiento de agua, cuidado de automoción, cuidado de superficies, productos de I&I y de cuidado personal. Las aplicaciones ejemplares de cuidado de automoción incluyen, por ejemplo, lavados de coches, protectores de coches, limpiadores de coches y champús para coches.

Los copolímeros de la presente invención se pueden usar para el cuidado del hogar y aplicaciones institucionales e industriales ("I&I"). Los productos típicos para el hogar y otros productos que pueden contener polímeros de la invención, incluyen, sin estar limitados a ellos, productos para el cuidado de material textil, tales como detergentes para el lavado de la ropa (polvo, líquido, gel y dosis unitarias) y suavizantes de materiales textiles (líquidos o láminas), pulverizadores para el planchado, auxiliares de limpieza en seco, pulverizadores antiarrugas, eliminadores de manchas y motas; limpiadores de superficies duras para la cocina y el baño y electrodomésticos y aparatos empleados o localizados en ellos, como geles para inodoros, limpiadores de bañeras y duchas, eliminadores de depósitos de agua dura, limpiadores de suelos y azulejos, limpiadores de paredes, pulimentos de suelos y cromados, limpiadores de suelos de vinilo eliminables con álcalis, limpiadores de mármol y cerámica, geles ambientadores, líquido, geles, limpiadores en polvo o en unidades (por ejemplo, bolsitas) para la vajilla (automáticos y manuales); limpiadores desinfectantes, tales como limpiadores de inodoros y de bidet, jabones desinfectantes para manos, desodorantes ambientales, jabones para manos en tareas pesadas, limpiadores y desinfectantes, y limpiadores de automoción.

En una realización preferida, se usan polímeros mejorados o soluciones de los mismos en detergentes para lavavajillas automáticos. Dichos detergentes para la vajilla pueden estar en formas diferentes, como, por ejemplo, líquido, polvo, geles, pastillas y bolsitas unidos, barras, pasta, pastillas comprimidas de una sola capa duras o blandas, pastillas comprimidas de varias capas duras o blandas, detergentes en unidosis monofásicas, unidosis multifásicas, que comprenden, por ejemplo, cualquier combinación de fases en polvo, granulado, líquido y gel. En otra realización, los copolímeros mejorados se pueden utilizar en detergentes para el lavado de la ropa tanto en líquido, polvo, geles, pastillas y bolsitas unidos, barras, pasta, pastillas comprimidas de una sola capa duras o blandas, pastillas comprimidas de varias capas duras o blandas, detergentes en unidosis monofásicas, unidosis multifásicas, que comprenden, por ejemplo, cualquier combinación de fases en polvo, granulado, líquido y gel.

Ejemplos de aplicaciones para tratamiento de agua incluyen, por ejemplo, procesos de purificación de agua para usos industrial y potable, tratamiento de agua de refrigeración, tratamiento de agua de caldera, desalinización (por ejemplo, ósmosis inversa, destilación) y tratamiento de aguas residuales (por ejemplo, municipales e industriales). En una realización preferida, los copolímeros mejorados se usan en aplicaciones de tratamiento de aguas como inhibidores y/o dispersantes de incrustación.

Ejemplos de aplicaciones de control de depósitos, dispersión de sólidos tanto incrustados como suspendidos, tal como se aplica al tratamiento de agua que incluye agua fresca, salina y de proceso, incluyen, por ejemplo, tratamiento de agua de refrigeración, tratamiento de agua de caldera, desalinización por ósmosis térmica e inversa (RO), aguas residuales municipales e industriales, exploración geotérmica, exploración y producción de petróleo y gas, fabricación de pulpa y papel, refinación de azúcar, así como procesos de minería. Ejemplos de incrustaciones incluyen carbonato de calcio; fosfatos y fosfonatos de calcio; sulfatos de calcio, bario y estroncio; hidróxido de magnesio; fluoruro de calcio; oxalatos de calcio; sílice; y silicatos. En algunos casos, los polímeros mejorados pueden usarse como agentes eliminadores de incrustaciones, modificadores reológicos en operaciones de perforación, así como para el transporte de sólidos suspendidos en agua.

Los limpiadores para el cuidado personal de ejemplo incluyen, pero sin limitación, champús (por ejemplo, champús 2 en 1, champús acondicionadores, champús voluminizantes; champús hidratantes, champús para el cuidado del color temporal del cabello, champús 3 en 1, champús anticaspa, champús para mantenimiento del color del cabello, champús ácidos (neutralizantes), champús de ácido salicílico, champús medicinales y champús para bebés) y limpiadores para la piel y el cuerpo (por ejemplo, lavados corporales hidratantes, lavados corporales antibacterianos; geles de baño, geles de ducha, jabones líquidos para manos, jabones en barra, exfoliantes corporales, baños de burbujas, exfoliantes faciales y exfoliantes para los pies). De manera similar, los copolímeros mejorados se pueden usar en aplicaciones para el cuidado de mascotas y animales. Los limpiadores para mascotas y animales de ejemplo incluyen, pero sin limitación, champús, champús medicinales, champús acondicionadores (por ejemplo, desenredantes, antiestáticos, de aseo) y champús espumantes.

No hay limitación en cuanto a la forma del producto en la que se pueden incorporar los copolímeros mejorados, siempre que se logre el propósito para el que se utiliza el producto. Por ejemplo, los productos para el cuidado personal y cuidado de la salud que contienen el copolímero mejorado se pueden aplicar a la piel, el cabello, el cuero cabelludo y

las uñas en forma de, sin estar limitados a ellos, geles, pulverizadores (líquido o espuma), emulsiones (cremas, lociones, pastas), líquidos (enjuagues, champús), barras, pomadas, supositorios, toallitas impregnadas y parches. De forma análoga, mientras que los copolímeros mejorados pueden emplearse solos, los copolímeros mejorados pueden emplearse en composiciones con ingredientes adicionales opcionales.

5 Se sabe que las composiciones formuladas para el cuidado personal y tópico, dermatológico, cuidado de la salud, que se aplican sobre la piel y las membranas mucosas para limpiar o calmar, se combinan con muchos de los mismos ingredientes fisiológicamente tolerables o similares y se formulan en las mismas o similares formas de productos, que difieren principalmente en el grado de pureza del ingrediente seleccionado, por la presencia de medicamentos o  
10 compuestos farmacéuticamente aceptados, y por las condiciones controladas bajo las cuales se pueden fabricar los productos. De forma análoga, muchos de los ingredientes empleados en productos para el hogar, e I&I son iguales o similares a los anteriores, que difieren principalmente en las cantidades y la calidad del material empleado. También se sabe que la selección y la cantidad permitida de ingredientes también pueden estar sujetas a regulaciones gubernamentales, a nivel nacional, regional, local e internacional. Por tanto, la discusión en el presente documento de  
15 varios ingredientes útiles enumerados a continuación puede aplicarse al cuidado personal, productos para el cuidado de la salud, productos domésticos y de I&I y aplicaciones industriales.

La elección y la cantidad de ingredientes en las composiciones formuladas que contienen un copolímero mejorado como se describe en el presente documento variarán dependiendo del producto y su función, como saben bien los  
20 expertos en la técnica de formulación. Los ingredientes de formulación típicamente pueden incluir, pero sin limitación, jabones naturales y sintéticos, disolventes, tensioactivos (como agentes de limpieza, agentes emulsionantes, realzadores de espuma, hidrótrofos, agentes solubilizantes y agentes de suspensión), agentes de suspensión no tensioactivos, auxiliares antirredeposición, abrillantadores, cargas (por ejemplo, carbonato de sodio, sulfato de sodio y silicato de sodio), agentes desfloculantes, enzimas y agentes estabilizadores de enzimas, secuestrantes de  
25 radicales, inhibidores de la corrosión, sales, emulsionantes, agentes acondicionadores (emolientes, humectantes e hidratantes), fijadores, formadores de películas, protectores, aglutinantes, adyuvantes, agentes quelantes, quelantes, coquelantes, agentes antimicrobianos, agentes antifúngicos, agentes anticasca, abrasivos, inhibidores de transferencia de tintes, adhesivos, absorbentes, colorantes, agentes desodorantes, agentes antitranspirantes, fluorescentes, agentes opacificantes y de nacarado, antioxidantes, conservantes, propelentes, auxiliares de  
30 propagación, agentes liberadores de suciedad, agentes de protección solar, aceleradores de bronceado de la piel sin sol, absorbentes de luz ultravioleta, agentes de ajuste de pH, botánicos, colorantes para el cabello, agentes de oxidación, agentes reductores, agentes blanqueadores, pigmentos, agentes fisiológicamente activos, inhibidores de la corrosión de vidrio y cerámica, ingredientes para el cuidado del plástico, agentes antiinflamatorios, anestésicos tópicos, bactericidas, fragancia y solubilizantes de fragancias, además de los ingredientes discutidos previamente que pueden  
35 no aparecer en este documento. En el Diccionario INCI aparece una extensa lista de sustancias y sus funciones convencionales y categorías de productos, en general, y en particular en el vol. 2, Secciones 4 y 5 de la Séptima Edición.

Se puede usar cualquier ingrediente de limpieza además de los adyuvantes como parte del producto detergente de la  
40 invención. Los niveles dados son porcentaje en peso y se refieren a la composición total (excluyendo el material soluble en agua envolvente, en el caso de formas de dosis unitarias que tengan una envoltura o material envolvente). La composición detergente puede contener un adyuvante de fosfato o estar libre de adyuvante de fosfato y comprender uno o más componentes activos de detergente que pueden seleccionarse de entre blanqueador, activador del  
45 blanqueo, catalizador del blanqueo, tensioactivos, fuentes de alcalinidad, polímero, auxiliares para el secado, agentes anticorrosivos (por ejemplo, silicato de sodio) y agentes de cuidado. Los componentes de limpieza particularmente adecuados para su uso en el presente documento incluyen un compuesto adyuvante, un blanqueador, una fuente de alcalinidad, un tensioactivo, un polímero antiincrustante, por ejemplo, un polímero, una enzima y un agente  
blanqueador adicional.

## 50 Tensioactivo

Los tensioactivos se emplean generalmente como agentes de limpieza y limpiadores, agentes emulsionantes, realzadores de espuma, hidrótrofos y sistemas de modificación de la reología. Los copolímeros de la presente  
55 invención pueden emplearse en formulaciones que contienen todas las clases de tensioactivos, es decir, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros, El término "tensioactivo anfotérico" como se usa en el presente documento incluye tensioactivos zwitteriónicos. Además de las referencias anteriores, las discusiones sobre las clases de tensioactivos se encuentran en Cosmetics & Toiletries™ C&T Ingredient Resource Series, "Surfactant Encyclopedia", 2ª Edición, Rieger (ed), Allured Publishing Corporation (1996); Schwartz et al., Surface Active Agents, Their Chemistry and Technology, publicado en 1949; y Surface Active Agents and Detergents, Volumen II, publicado en 1958, Interscience Publishers.

60

### Detergentes tensioactivos aniónicos

Los agentes tensioactivos aniónicos que pueden usarse en la presente invención son aquellos compuestos  
65 tensioactivos que contienen un grupo hidrófobo de hidrocarburos de cadena larga en su estructura molecular y un grupo hidrófilo, es decir, un grupo solubilizante en agua tal como un grupo carboxilato, sulfonato o sulfato o su forma

ácida correspondiente. Los agentes tensioactivos aniónicos incluyen las sales basadas en metales alcalinos (por ejemplo, sodio y potasio) y nitrógeno (por ejemplo, monoaminas y poliaminas) de alquil aril sulfonatos superiores solubles en agua, alquil sulfonatos, alquil sulfatos y los alquil poliéter sulfatos. También pueden incluir ácidos grasos o jabones de ácidos grasos. Uno de los grupos preferidos de agentes tensioactivos monoaniónicos son los metales alcalinos, sales de amonio o alcanolamina de alquil aril sulfonatos superiores y metales alcalinos, sales de amonio o alcanolamina de alquil sulfatos superiores o sales de poliaminas monoaniónicas. Los alquil sulfatos superiores preferidos son aquellos en los que los grupos alquilo contienen de 8 a 26 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 22 átomos de carbono y más preferentemente de 14 a 18 átomos de carbono. El grupo alquilo en el alquil aril sulfonato contiene preferentemente de 8 a 16 átomos de carbono y más preferentemente de 10 a 15 átomos de carbono. Un alquil aril sulfonato particularmente preferido es el benceno sulfonato C<sub>10</sub> a C<sub>16</sub> de sodio, potasio o etanolamina, por ejemplo, dodecil benceno sulfonato de sodio lineal. Los alquil sulfatos primarios y secundarios pueden prepararse haciendo reaccionar olefinas de cadena larga con sulfitos o bisulfitos, por ejemplo, bisulfito de sodio. Los alquil sulfonatos también pueden prepararse haciendo reaccionar hidrocarburos de parafina normales de cadena larga con dióxido de azufre y oxígeno como se describe en las patentes de los EE. UU. n.º 2.503.280, 2.507.088, 3.372.188 y 3.260.741 para obtener alquil sulfatos superiores normales o secundarios adecuados para su uso como detergentes tensioactivos.

El sustituyente alquilo es preferentemente lineal, es decir, alquilo normal, sin embargo, se pueden emplear alquil sulfonatos de cadena ramificada, aunque no son tan buenos con respecto a la biodegradabilidad. El sustituyente alcano, es decir, alquilo, puede estar terminalmente sulfonado o puede estar unido, por ejemplo, al átomo de 2 carbonos de la cadena, es decir, puede ser un sulfonato secundario. Se entiende en la técnica que el sustituyente puede unirse a cualquier carbono en la cadena alquilo. Los alquil sulfonatos superiores pueden usarse como sales de metales alcalinos, tales como sodio y potasio. Las sales preferidas son las sales de sodio. Los alquil sulfonatos preferidos son los alquil sulfonatos de sodio y potasio primarios normales C<sub>10</sub> a C<sub>18</sub>, con el alquil sulfonato primario normal C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub> siendo preferido.

Se pueden usar mezclas de alquil benceno sulfonatos superiores y alquil sulfatos superiores así como mezclas de alquil benceno sulfonatos superiores y alquil poliéter sulfatos superiores.

El sulfato de metal alcalino o etanolamina se puede usar mezclado con el alquil benceno sulfonato en una cantidad del 0 al 70 %, preferentemente, del 5 % al 50 % en peso.

Los alquil polietoxi sulfatos superiores usados de acuerdo con la presente invención pueden ser alquilo de cadena normal o ramificada y contienen grupos alcoxi inferiores que pueden contener dos o tres átomos de carbono. Los alquil poliéter sulfatos superiores normales se prefieren porque tienen un mayor grado de biodegradabilidad que el alquilo de cadena ramificada y los grupos polialcoxi inferiores son preferentemente grupos etoxi.

Los alquil polietoxi sulfatos superiores preferidos utilizados de acuerdo con la presente invención están representados por la fórmula:



donde R1 es alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>20</sub>, preferentemente C<sub>10</sub> a C<sub>18</sub> y más preferentemente C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub>; p es de 1 a 8, preferentemente de 2 a 6, y más preferentemente de 2 a 4; y M es un metal alcalino, como el sodio y el potasio, un catión de amonio o poliamina. Se prefieren las sales de sodio y potasio y las poliaminas.

Un alquil sulfato polietoxilado superior preferido es la sal de sodio de un trietoxi alcohol C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub> sulfato que tiene la fórmula:



Ejemplos de alquil etoxi sulfatos adecuados que se pueden usar de acuerdo con la presente invención son alquil trietoxi sulfato C<sub>12-15</sub> normal o primario, sal sódica; n-decil dietoxi sulfato, sal sódica; dietoxi alquil sulfato primario C<sub>12</sub>, sal de amonio; trietoxi alquil sulfato primario C<sub>12</sub>, sal sódica; tetraetoxi alquil sulfato primario C<sub>15</sub>, sal sódica; tri y tetraetoxi alquil sulfato primario normal mixto C<sub>14-15</sub> mixto, sal sódica; pentaetoxi sulfato de estearilo, sal sódica; y trietoxi alquil sulfato primario normal C<sub>10-18</sub> mixto, sal potásica.

Los alquil etoxi sulfatos normales son fácilmente biodegradables y se prefieren. Los alquil polialcoxi sulfatos inferiores pueden usarse en mezclas entre sí y/o en mezclas con el alquil benceno, sulfonatos o alquil sulfatos superiores discutidos anteriormente.

El alquil polietoxi sulfato de metal alcalino superior se puede usar con el alquil benceno sulfonato y/o con un alquil sulfato, en una cantidad del 0 al 70 %, preferentemente el 5 al 50 % y más preferentemente el 5 al 20 % en peso de la composición completa.

Tensioactivo no iónico

Los tensioactivos no iónicos que pueden usarse con la invención, solos o en combinación con otros tensioactivos se describen a continuación.

5 Como es bien sabido, los tensioactivos no iónicos se caracterizan por la presencia de un grupo hidrófobo y un grupo hidrófilo orgánico y se producen típicamente por la condensación de un compuesto hidrófobo alifático o alquil aromático orgánico con óxido de etileno (de naturaleza hidrófila). Los tensioactivos no iónicos adecuados típicos son los descritos en las patentes de los EE. UU. n.º 4.316.812 y 3.630.929.

10 Por lo general, los tensioactivos no iónicos son lipófilos polialcoxilados en los que se obtiene el equilibrio hidrófilo-lipófilo deseado mediante la adición de un grupo polialcoxi hidrófilo a un resto lipófilo. Una clase preferida de detergente no iónico son los alcanoles alcoxilados en los que el alcohol es de 9 a 20 átomos de carbono y en los que el número de moles de óxido de alquileo (de 2 o 3 átomos de carbono) es de 3 a 20. De tales materiales, se prefiere emplear aquellos en los que el alcohol es un alcohol graso de 9 a 11 o 12 a 15 átomos de carbono y que contienen de 5 a 9 o 15 a 12 grupos alcoxi por mol. También se prefiere el alcohol basado en parafina (por ejemplo, no iónicos de Huntsman o Sassol).

Ejemplos de tales compuestos son aquellos en los que el alcohol es de 10 a 15 átomos de carbono y que contienen aproximadamente 5 a 12 grupos de óxido de etileno por mol, por ejemplo, Neodol® 25-9 y Neodol® 23-6.5, productos producidos por Shell Chemical Company, Inc. El primero es un producto de condensación de una mezcla de alcoholes grasos superiores con un promedio de aproximadamente 12 a 15 átomos de carbono, con aproximadamente 9 moles de óxido de etileno y este último es una mezcla correspondiente en la que el contenido de átomos de carbono del alcohol graso superior es de 12 a 13 y el número de grupos de óxido de etileno presenta promedios de aproximadamente 6,5. Los alcoholes superiores son alcanoles primarios.

25 Otra subclase de tensioactivos alcoxilados que se pueden usar contiene una longitud de cadena de alquilo precisa en lugar de una distribución de cadena de alquilo de los tensioactivos alcoxilados descritos anteriormente. Normalmente, estos se denominan alcoxilatos de rango estrecho. Ejemplos de estos incluyen la serie de tensioactivos Neodol-1(R) producidos por Shell Chemical Company.

30 Otros no iónicos útiles están representados por la clase de no iónicos comercialmente conocida vendida bajo la marca comercial Plurafac® por BASF. Los Plurafacs® son los productos de reacción de un alcohol lineal superior y una mezcla de óxidos de etileno y propileno, que contienen una cadena mixta de óxido de etileno y óxido de propileno, terminados por un grupo hidroxilo. Los ejemplos incluyen alcohol graso C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> condensado con 6 moles de óxido de etileno y 3 moles de óxido de propileno, alcohol graso C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> condensado con 7 moles de óxido de propileno y 4 moles de óxido de etileno, alcohol graso C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> condensado con 5 moles de óxido de propileno y 10 moles de óxido de etileno o mezclas de cualquiera de los anteriores.

40 Otro grupo de no iónicos líquidos está disponible comercialmente en Shell Chemical Company, Inc. bajo la marca Dobanol® o Neodol®: Dobanol® 91-5 es un alcohol graso C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> etoxilado con un promedio de 5 moles de óxido de etileno y Dobanol® 25-7 es un alcohol graso C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> etoxilado con un promedio de 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol graso.

45 En las composiciones de esta invención, los tensioactivos no iónicos preferidos incluyen los alcoholes grasos primarios C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> con contenidos relativamente estrechos de óxido de etileno en el rango de aproximadamente 6 a 9 moles, y los alcoholes grasos C<sub>9</sub> a C<sub>11</sub> etoxilados con aproximadamente 5-6 moles de óxido de etileno.

50 Otra clase de tensioactivos no iónicos que pueden usarse de acuerdo con esta invención son los tensioactivos glucósidos. Los tensioactivos glucósidos adecuados para su uso de acuerdo con la presente invención incluyen los de la fórmula:



55 en donde R es un radical orgánico monovalente que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 30 (preferentemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 18) átomos de carbono; R<sub>2</sub> es un radical hidrocarburo divalente que contiene de aproximadamente 2 a 4 átomos de carbono; O es un átomo de oxígeno; y es un número que puede tener un valor promedio de 0 a aproximadamente 12 pero que es más preferentemente cero; Z es un resto derivado de un sacárido reductor que contiene 5 o 6 átomos de carbono; y x es un número que tiene un valor promedio de 1 a aproximadamente 10 (preferentemente de aproximadamente 1 1/2 a aproximadamente 10).

60 Un grupo particularmente preferido de tensioactivos glucósidos para su uso en la práctica de esta invención incluye los de la fórmula anterior en la que R es un radical orgánico monovalente (lineal o ramificado) que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 18 (especialmente de aproximadamente 8 a aproximadamente 18) átomos de carbono; y es cero; z es glucosa o un resto derivado de la misma; x es un número que tiene un valor promedio de 1 a aproximadamente 4 (preferentemente de aproximadamente 1 1/2 a 4). Los tensioactivos no iónicos que pueden usarse incluyen polihidroxiamidas como se discute en la patente de los EE. UU. n.º 5.312.954 de Letton et al. y

aldobionamidas como las descritas en la patente de los EE. UU. n.º 5.389.279 de Au et al.

En general, los no iónicos comprenderían el 0-75 % en peso, preferentemente del 5 al 50 %. más preferentemente del 5 al 25 % en peso de la composición. Se pueden usar mezclas de dos o más de los tensioactivos no iónicos.

Los tensioactivos adecuados para su uso en la presente invención incluyen tensioactivos no iónicos. Tradicionalmente, los tensioactivos no iónicos se han utilizado en composiciones detergentes con fines de modificación de la superficie, en particular para láminas para evitar la formación de película y manchas y para mejorar el brillo. Se ha encontrado que los tensioactivos no iónicos también pueden contribuir a prevenir la redeposición de manchas.

En un aspecto, el producto detergente de la invención comprende un tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico, en un aspecto, el tensioactivo no iónico o un sistema tensioactivo no iónico tiene una temperatura de inversión de fase, medida a una concentración del 1 % en agua destilada, entre 40 °C y 70 °C, preferentemente entre 45 °C y 65 °C. Un "sistema tensioactivo no iónico" significa una mezcla de dos o más tensioactivos no iónicos. Los sistemas tensioactivos no iónicos suelen ser especialmente útiles, ya que parecen tener mejores propiedades de limpieza y acabado y una mejor estabilidad en el producto que los tensioactivos no iónicos individuales.

La temperatura de inversión de fase es la temperatura por debajo de la cual un tensioactivo, o una de sus mezclas, se divide preferentemente en la fase acuosa como micelas hinchadas en aceite y por encima del cual se divide preferentemente en la fase oleosa como micelas invertidas hinchadas en agua. La temperatura de inversión de fase se puede determinar visualmente identificando a qué temperatura se produce la turbidez.

La temperatura de inversión de fase de un tensioactivo o sistema no iónico se puede determinar de la siguiente manera: se prepara una solución que contiene el 1 % del tensioactivo o mezcla correspondiente en peso de la solución en agua destilada. La solución se agita suavemente antes del análisis de temperatura de inversión de fase para garantizar que el proceso se produce en equilibrio químico. La temperatura de inversión de fase se toma en un baño termoestable sumergiendo las soluciones en un tubo de ensayo de vidrio sellado de 75 mm. Para garantizar la ausencia de fugas, el tubo de ensayo se pesa antes y después de la medición de la temperatura de inversión de fase. La temperatura aumenta gradualmente a un índice de menos de 1 °C por minuto, hasta que la temperatura alcance algunos grados por debajo de la temperatura de inversión de fase estimada previamente. La temperatura de inversión de fase se determina visualmente al primer signo de turbidez.

Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen: i) tensioactivos no iónicos etoxilados preparados mediante la reacción de un alcohol monohidroxi o alquifenol con 6 a 20 átomos de carbono típicamente con al menos 12 moles, al menos 16 moles, o incluso al menos 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol; ii) tensioactivos alcoxilados con alcohol que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y al menos un grupo etoxi y propoxi. En un aspecto, las mezclas de tensioactivos i) y ii) son particularmente útiles.

Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados son los alcoholes poli(oxialquilados) con recubrimiento epoxi representados por la fórmula:  $R^1O[CH_2CH(CH_3)_0]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(OH)R^2]$  (I) en donde  $R^1$  es un radical hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, que tiene de 4 a 18 átomos de carbono;  $R^2$  es un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono; x es un número entero que tiene un valor promedio de 0,5 a 1,5, o aproximadamente 1; e y es un número entero que tiene un valor de al menos 15, o al menos 20. En un aspecto, el tensioactivo de fórmula I, al menos aproximadamente 10 átomos de carbono en la unidad epoxi terminal  $[CH_2CH(OH)R^2]$  Tensioactivos adecuados de fórmula I, según la presente invención, incluyen los tensioactivos no iónicos POLY-TERGENT® SLF-18B de Olin Corporation, como se ha descrito, por ejemplo, en los documentos USP n.º 5.766.371 y USP n.º 5.576.281. Los tensioactivos no iónicos y/o sistema adecuados para usar como agentes antirredeposición en el presente documento pueden tener un tiempo de humectación de Draves de menos de 360 segundos, menos de 200 segundos, menos de 100 segundos o menos de 60 segundos medidos por el método de humectación de Draves (método estándar ISO 8022 usando las siguientes condiciones; gancho de 3 g, madeja de algodón de 5 g, 0,1 % en peso de solución acuosa a una temperatura de 25 °C).

Tensioactivo no iónico de baja espuma

Las composiciones detergentes de la presente solicitud comprenden tensioactivos no iónicos de baja espuma (LFNI). LFNI pueden estar presentes en cantidades de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 2 %. Los LFNI se usan con mayor frecuencia en detergentes debido a la acción mejorada de laminado de agua (especialmente del vidrio) que confieren a los detergentes.

Los LFNI preferidos incluyen tensioactivos alcoxilados no iónicos, especialmente etoxilatos derivados de alcoholes primarios y mezclas de los mismos con tensioactivos más sofisticados, tales como los polímeros de bloque inverso de polioxipropileno/polioxietileno/polioxipropileno (PO/EO/PO). Los tensioactivos de tipo polímero de PO/EO/PO son bien conocidos por tener acción supresora de espuma o antiespumante, especialmente en relación con los ingredientes alimenticios comunes de la tierra como el huevo.

En una realización preferida, el LFNI es un tensioactivo etoxilado derivado de la reacción de un alcohol monohidroxi o

alquilfenol que contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono, excluyendo los átomos de carbono cíclicos, con una base promedio de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 moles de óxido de etileno por mol de alcohol o alquilfenol.

5 Los copolímeros mejorados de la presente invención son particularmente útiles para formulaciones a base de agua, formulaciones sin agua, polvos y formulaciones que contienen disolventes auxiliares miscibles en agua, pero no se limita a los mismos. Los disolventes útiles comúnmente empleados son típicamente líquidos, como agua (desionizada, destilada o purificada), alcoholes, polioles y sus mezclas. Los disolventes auxiliares no acuosos o hidrófobos se emplean comúnmente en productos sustancialmente libres de agua, tales como pulverizadores propelentes en aerosol, limpiadores de superficies de automoción y domésticas, o para funciones específicas, como la eliminación de manchas aceitosas, sebo, suciedad, o para disolver tintes, y fragancias, o se incorporan en la fase oleosa de una emulsión. Ejemplos no limitantes de disolventes auxiliares, aparte del agua, incluyen alcoholes lineales y ramificados, como etanol, propanol, isopropanol y hexanol; alcoholes aromáticos, como alcohol bencílico y ciclohexanol; alcohol graso C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> saturado, como el alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico y alcohol behenílico. Ejemplos no limitantes de polioles incluyen polihidroxicóholes, como glicerina, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, alcoholes alcoxilados C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y polioles alcoxilados C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, como éteres de alcoholes etoxilados, propoxilados y butoxilados, dioles y polioles que tienen aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono y de 1 a aproximadamente 40 unidades alcoxi, y polibutilenglicol; Ejemplos no limitantes de disolventes auxiliares no acuosos incluyen siliconas y derivados de silicona, como la ciclometicona, cetonas como la acetona y la metiletilcetona; aceites y ceras naturales y sintéticas, como aceites vegetales, aceites animales, aceites esenciales, aceites minerales, isoparafinas C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, ésteres alquilcarboxílicos, como acetato de etilo, acetato de amilo y lactato de etilo, aceite de jojoba y aceite de hígado de tiburón. Algunos de los disolventes auxiliares no acuosos anteriores también pueden ser diluyentes, solubilizantes, acondicionadores y emulsionantes.

25 Un LFNI particularmente preferido se deriva de un alcohol graso de cadena lineal que contiene de aproximadamente 16 a aproximadamente 20 átomos de carbono (alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub>), preferentemente un alcohol C<sub>18</sub>, condensado con un promedio de aproximadamente 6 a aproximadamente 15 moles, preferentemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 12 moles, y lo más preferentemente de aproximadamente 7 a aproximadamente 9 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. preferentemente, el tensioactivo no iónico etoxilado así derivado tiene una distribución estrecha de etoxilato en relación con el promedio.

35 El LFNI puede contener opcionalmente óxido de propileno en una cantidad de hasta aproximadamente el 15 % en peso. Algunos de los compuestos tensioactivos poliméricos de bloque designados PLURONIC® y TETRONIC® por BASF-Wyandotte Corp., Wyandotte, Mich., son adecuados en detergentes automáticos en gel de la invención. Los detergentes automáticos en gel altamente preferidos de la presente invención en los que está presente el LFNI usan alcohol monohidroxi etoxilado o alquilfenol y además comprenden un polioxi-etileno, compuesto polimérico de bloque de polioxi-propileno; la fracción de alcohol monohidroxi etoxilado o alquilfenol del LFNI que comprende de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 80 %, preferentemente de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 70 %, del LFNI total.

40 Los LFNI que también pueden usarse incluyen un alcohol C<sub>18</sub> polietoxilado, que tiene un grado de etoxilación de aproximadamente 8, SLF18 disponible comercialmente de Olin Corp.

45 Las formulaciones pueden comprender tensioactivos no iónicos de baja espuma. Los aceites de parafina y los aceites de silicona pueden, si es apropiado, ser utilizados como antiespumantes y para proteger superficies de plástico y metálicas. Los antiespumantes se usan generalmente en proporciones del 0,001 % en peso al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso y más preferentemente del 0,25 al 10 % en peso.

#### Tensioactivos catiónicos

50 Se conocen muchos tensioactivos catiónicos en la técnica, y casi ningún tensioactivo catiónico que tenga al menos un grupo alquilo de cadena larga de aproximadamente 10 a 24 átomos de carbono es adecuado en la presente invención. Dichos compuestos se describen en "Cationic Surfactants", Jungermann, 1970.

55 Los tensioactivos catiónicos específicos que pueden usarse como tensioactivos en la presente invención se describen en detalle en la patente de los EE. UU. n.º 4.497.718.

60 Al igual que con los tensioactivos no iónicos y aniónicos, las composiciones de la invención pueden usar tensioactivos catiónicos solos o en combinación con cualquiera de los otros tensioactivos conocidos en la técnica. Por supuesto, las composiciones pueden no contener tensioactivos catiónicos en absoluto.

#### Tensioactivos anfóteros

65 Los tensioactivos sintéticos anfóteros pueden describirse ampliamente como derivados de derivados alifáticos o alifáticos de aminas heterocíclicas secundarias y terciarias en las que el radical alifático puede ser de cadena lineal o ramificada y en donde uno de los sustituyentes alifáticos contiene de aproximadamente 8 a 18 átomos de carbono y

al menos uno contiene un grupo aniónico soluble en agua, por ejemplo, carboxilato, sulfonato, sulfato. Ejemplos de compuestos que caen dentro de esta definición son el 3-(dodecilamino) propionato de sodio, 3-(dodecilamino)propano-1-sulfonato de sodio, 2-(dodecilamino) etil sulfato de sodio, 2-(dimetilamino) octadecanoato de sodio, 3-(N-carboximetildodecilamino)propano 1-sulfonato disódico, octadecil-iminodiacetato disódico, 1-carboximetil-2-undecimidazol sódico y N,N-bis(2-hidroxietyl)-2-sulfato-3-dodecoxipropilamina de sodio. Se prefiere el 3-(dodecilamino)propano-1-sulfonato de sodio.

Los tensioactivos zwitteriónicos adecuados pueden describirse ampliamente como derivados de aminas secundarias y terciarias, derivados de aminas secundarias y terciarias heterocíclicas, o derivados de amonio cuaternario, fosfonio cuaternario o compuestos de sulfonio terciario. El átomo catiónico en el compuesto cuaternario puede ser parte de un anillo heterocíclico. En todos estos compuestos hay al menos un grupo alifático, de cadena recta o ramificada, que contiene de aproximadamente 3 a 18 átomos de carbono y al menos un sustituyente alifático que contiene un grupo aniónico soluble en agua, por ejemplo, carboxi, sulfonato, sulfato, fosfato o fosfonato).

Se exponen ejemplos específicos de tensioactivos zwitteriónicos que se pueden usar en la patente de los EE. UU. n.º 4.062.647.

La cantidad de tensioactivo adicional utilizado puede variar del 1 al 85 % en peso, preferentemente del 10 % al 50 % en peso.

Como se indicó, los sistemas tensioactivos preferidos de la invención son mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos.

Preferentemente, el sistema no iónico debe comprender, como porcentaje de un sistema aniónico/no iónico, al menos el 20 %, más preferentemente al menos el 25 %, hasta aproximadamente el 75 % del sistema tensioactivo total.

#### Óxido de amina

Los tensioactivos de óxidos de amina también son útiles en la presente invención e incluyen compuestos lineales y ramificados que tienen la fórmula:  $O^m R^3(OR^4)_x N^+(R^5)_2$  en donde  $R^3$  se selecciona de un grupo alquilo, hidroxialquilo, acilamidopropoilo y alquilfenilo, o sus mezclas, que contienen de 8 a 26 átomos de carbono, o de 8 a 18 átomos de carbono;  $R^4$  es un grupo alquileo o hidroxialquileo que contiene de 2 a 3 átomos de carbono, o 2 átomos de carbono, o sus mezclas; x es de 0 a 5, o de 0 a 3; y cada  $R^5$  es un grupo alquilo o hidroxialquilo que contiene de 1 a 3, o de 1 a 2 átomos de carbono, o un grupo óxido de polietileno que contiene de 1 a 3, o incluso 1, grupo óxido de etileno. Los grupos  $R^5$  se pueden unir entre sí, por ejemplo, a través de un átomo de oxígeno o nitrógeno, para formar una estructura de anillo.

Estos tensioactivos de óxido de amina en particular incluyen óxidos de alquil dimetilamina  $C_{10}$ - $C_{18}$  y óxidos de alcoxi etil dihidroxietyl amina  $C_8$ - $C_{14}$ . Ejemplos de dichos materiales incluyen óxido de dimetiloctilamina, óxido de dietildodecilamina, óxido de bis-(2-hidroxietyl)dodecilamina, óxido de dimetildodecilamina, óxido de dipropiltetradecilamina, óxido de metiletilhexadecilamina, óxido de dodecilamidopropil dimetilamina, óxido de cetil dimetilamina, óxido de estearil dimetilamina, óxido de dimetilamina de sebo y óxido de dimetil-2-hidroxiocetadecilamina. En un aspecto, se emplean óxido de alquil dimetilamina  $C_{10}$ - $C_{18}$  y óxido de acilamido alquil dimetilamina  $C_{10}$ - $C_{18}$ .

#### Enzimas

Tal como se usa en el presente documento, enzimas significa cualquier enzima que tenga un efecto beneficioso para la limpieza, eliminación de manchas o de cualquier otro tipo en una composición detergente. Las enzimas preferidas son las hidrolasas como las proteasas, amilasas y lipasas. Muy preferidas para lavavajillas son las amilasas y/o proteasas, incluidos los tipos actuales disponibles comercialmente y los tipos mejorados. Las enzimas se incorporan normalmente en las composiciones detergentes instantáneas a niveles suficientes para proporcionar una "cantidad eficaz para la limpieza". El término "cantidad eficaz para la limpieza" se refiere a cualquier cantidad capaz de producir una limpieza, eliminación de manchas o efecto de eliminación de suciedad en sustratos como los artículos de mesa.

Las composiciones de la presente pueden comprender: de aproximadamente 0,001 % a aproximadamente 20 %, preferentemente de aproximadamente el 0,005 % a aproximadamente el 10 %, lo más preferentemente de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 6 %, en peso de un sistema estabilizador de enzimas.

#### Proteasas

En la composición detergente para lavavajillas automáticos de la invención, se puede usar una mezcla de dos o más proteasas. Una mezcla de proteasas puede contribuir a una limpieza mejorada en un rango más amplio de temperatura y/o sustrato y proporcionar beneficios de brillo superiores, especialmente cuando se usa junto con el copolímero mejorado.

Las proteasas adecuadas para su uso en combinación con la variante proteasa de la invención incluyen

metaloproteasas y serina proteasas, incluidas las serina proteasas microbianas neutras o alcalinas, tales como las subtilisinas (EC 3.4.21.62). Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere el origen microbiano. Se incluyen mutantes modificados química o genéticamente. La proteasa puede ser una serina proteasa, en un aspecto, una proteasa microbiana alcalina o una quimotripsina o proteasa similar a la tripsina. Los ejemplos de proteasas neutras o alcalinas incluyen:

(a) subtilisinas (EC 3.4.21.62), especialmente las derivadas de *Bacillus*, como *Bacillus lentus*, *B. alkalophilus*, *B. subtilis*, *B. amyloliquefaciens*, *Bacillus pumilus* y *Bacillus gibsonii* descritas en los documentos US 6.312.936 B1, US 5.679.630, US 4.760.025 y USPA 2009/0170745A1.

(b) proteasas de tipo tripsina o quimotripsina, como la tripsina (por ejemplo, de origen porcino o bovino), la proteasa de *Fusarium* descrita en el documento USP 5.288.627 y las proteasas de quimotripsina derivadas de *Cellulomonas* descritas en el documento USPA 2008/0063774A1.

(c) metaloproteasas, especialmente aquellas derivadas de *Bacillus amyloliquefaciens* descritas en los documentos USPA 2009/0263882 A1 y USPA 2008/0293610A1. Las enzimas proteasas disponibles comercialmente adecuadas incluyen las vendidas con los nombres comerciales Alcalase®, Savinase®, Primase®, Durazym®, Polarzyme®, Kannase®, Liquanase®, Ovozyme®, Neutrased®, Everlase® y Esperase® de Novozymes A/S (Dinamarca), las vendidas bajo el nombre comercial Maxatase®, Maxacal®, Maxapem®, Properase®, Purafect®, Purafect Prime®, Purafect Ox®, FN3®, FN4®, Excellase® y Purafect OXP® de Genencor International (ahora Danisco US Inc.), y las vendidas bajo el nombre comercial Opticlean® y Optimase® de Solvay Enzymes, las disponibles de Henkel/ Kemira, a saber, BLAP (secuencia mostrada en la Figura 29 del documento US 5.352.604 con las siguientes mutaciones S99D + S101 R + S 103A + V104I + G159S, en lo sucesivo denominadas BLAP), BLAP R (BLAP con S3T + V4I + V199M + V205I + L217D), BLAP X (BLAP con S3T + V4I + V205I) y BLAP F49 (BLAP con S3T + V4I + A194P + V199M + V205I + L217D) - todas de Henkel/Kemira; y KAP (subtilisina de *Bacillus alkalophilus* con mutaciones A230V + S256G + S259N) de Kao. En un aspecto, se emplean proteasas comerciales seleccionadas del grupo que consiste en Properase®, Purafect®, Ovozyme®, Everlase®, Savinase®, Excellase® y FN3®.

#### Amilasas

Las enzimas amilasas son enzimas adicionales que son útiles en composiciones detergentes. Las amilasas adecuadas incluyen las descritas en los documentos USPA 2009/0233831 A1 y USPA 2009/0314286A1. Las amilasas disponibles comercialmente adecuadas para su uso en el presente documento incluyen STAINZYME®, STAINZYME PLUS®, STAINZYME ULTRA® y NATALASE® (Novozymes A/S) y Spezyme Xtra™ y Powerase™. STAINZYME PLUS® y Powerase™ pueden ser particularmente útiles.

#### Celulasas

En un aspecto, la composición detergente de la invención comprende una enzima celulasa. Esta composición proporciona excelentes resultados en términos no solo de limpieza de la tela, vajilla/artículos de mesa, sino también en términos de limpieza de máquinas como, lavavajillas.

Las enzimas celulasas incluyen endoglucanasas derivadas de microbios que exhiben actividad endo-beta-1,4-glucanasa (E.C. 3.2.1.4), que incluye un polipéptido bacteriano endógeno a un miembro del género *Bacillus* que tiene una secuencia de al menos el 90 %, 94 %, 97 % e incluso 99 % de identidad con la secuencia de aminoácidos SEQ ID NO: 2 en US 7.141.403B2) y sus mezclas. Las celulasas disponibles comercialmente adecuadas para su uso en el presente documento incluyen Celluzyme®, Celluclean®, Whitezyme® (Novozymes A/S) y Puradax HA® (Genencor International - ahora Danisco US Inc.).

#### Otras enzimas adicionales

Otras enzimas adicionales adecuadas para usar en la composición detergente de la invención pueden comprender una o más enzimas seleccionadas del grupo que comprende hemicelulasas, celobiosa deshidrogenasas, peroxidadas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, esterases, cutinasas, pectinasas, mananasas, pectato liasas, queratinasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululaninas, tanasas, pentosanasas, malanasas,  $\beta$ -glucanasas, arabinosidasas, hialuronidasas, condroitinasa, lacasa y sus mezclas.

En un aspecto, dicha enzima adicional puede seleccionarse del grupo que consiste en lipasas, incluyendo "lipasas de primer ciclo" que comprenden una sustitución de un aminoácido eléctricamente neutro o cargado negativamente con R o K en cualquiera de las posiciones 3, 224, 229, 231 y 233 en el tipo salvaje de *Humicola Lanuginosa*, cuya secuencia se muestra como SEQ ID No 1 en las páginas 5 y 6 de la patente de los EE. UU. n.º 6.939.702 B1, en un aspecto, una variante que comprende las mutaciones T231R y N233R. Una de esas variantes se vende con el nombre comercial Lipex® (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dinamarca).

#### Componentes estabilizadores enzimáticos

Los estabilizadores enzimáticos adecuados incluyen oligosacáridos, polisacáridos y sales de metales inorgánicas

divalentes, tales como sales de metales alcalinotérreos, especialmente sales de calcio. Los cloruros y sulfatos pueden ser particularmente adecuados con cloruro de calcio, en un aspecto, siendo una sal de calcio especialmente adecuada. Ejemplos de oligosacáridos y polisacáridos adecuados, como las dextrinas, se pueden encontrar en el documento USPA 2008/0004201 A1. En el caso de composiciones acuosas que comprenden proteasa, un inhibidor reversible de la proteasa, como un compuesto de boro, incluyendo borato y ácido 4-formil fenil borónico o un aldehído tripéptido, se puede agregar para mejorar aún más la estabilidad.

El propósito de un sistema estabilizador enzimático es proteger las enzimas en la composición entre el momento en que se fabrica la composición y el momento en que se usa la composición. Se prefiere que la actividad enzimática permanezca entre aproximadamente el 60 % y el 100 %, más preferentemente entre aproximadamente el 70 % y el 100 %, más preferentemente aproximadamente el 80% y el 100 %. En una realización, la enzima estabilizada es una proteasa y la actividad enzimática es de dicha proteasa.

El sistema estabilizador enzimático puede ser cualquier sistema estabilizador que sea compatible con la enzima detergente y con el espesante de goma de xantano, excluyendo así el ácido bórico, bórax (tetraborato sódico decahidrato) y boratos de metales alcalinos. Tales sistemas estabilizadores pueden comprender iones de calcio, glicerina, propilenglicol, ácido carboxílico de cadena corta y mezclas de los mismos.

#### Blanqueador

Los blanqueadores inorgánicos y orgánicos son activos de limpieza adecuados para su uso en este documento. Los blanqueadores inorgánicos incluyen sales de perhidrato como las sales de perborato, percarbonato, perfosfato, persulfato y persulfato. Las sales de perhidrato inorgánico son normalmente las sales de metales alcalinos. La sal de perhidrato inorgánico puede incluirse como el sólido cristalino sin protección adicional. Como alternativa, la sal puede ser recubierta. Percarbonatos de metales alcalinos, particularmente, el percarbonato de sodio son los perhidratos preferidos para su uso en el presente documento. El percarbonato se incorpora más preferentemente a los productos en una forma recubierta que proporciona estabilidad en el producto. Un material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad al producto comprende una sal mixta de un sulfato y carbonato de metal alcalino soluble en agua. Tales recubrimientos junto con procesos de recubrimiento se han descrito previamente en el documento US 4.105.827. La relación en peso del material de recubrimiento de sal mezclado al percarbonato se encuentra en el intervalo de 1:200 a 1:4, de 1:99 a 1:9, o de 1:49 a 1:19. En un aspecto, la sal mixta es de sulfato de sodio y carbonato de sodio que tiene la fórmula general  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot n \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  en donde n es de 0,1 a 3, de 0,2 a 1,0 o de 0,2 a 0,5. Otro material de recubrimiento adecuado que proporciona estabilidad al producto, comprende silicato de sodio de la relación  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  de 1,8:1 a 3,0: 1, o 1,8:1 a 2,4:1, y/o metasilicato de sodio, en un aspecto, aplicado a un nivel del 2 % al 10 %, (normalmente del 3% al 5%) de  $\text{SiO}_2$  en peso de la sal de perhidrato inorgánico. El silicato de magnesio también se puede incluir en el recubrimiento. También son adecuados los recubrimientos que contienen sales de silicato y borato o ácidos bóricos u otros inorgánicos.

Otros revestimientos que contienen ceras, aceites, jabones grasos también se pueden usar ventajosamente dentro de la presente invención.

El peroximonopersulfato de potasio es otra sal de perhidrato inorgánico de utilidad en el presente documento.

Los blanqueadores orgánicos típicos son los peroxiácidos orgánicos que incluyen diacilo y tetraacilperóxidos, especialmente ácido diperoxidodecanodioico, ácido diperoxitetradecanodioico y ácido diperoxiexadecanodioico. El peróxido de dibenzoilo es un peroxiácido orgánico preferido en el presente documento. El ácido mono y diperazelaico, el ácido mono- y diperbrasílico, y el ácido nftaloilaminoperoxycaproico también son adecuados en el presente documento.

El peróxido de diacilo, especialmente peróxido de dibenzoilo, normalmente debería estar presente en forma de partículas que tienen un diámetro promedio en peso de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 micrómetros, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 micrómetros, o de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 micrómetros. En un aspecto, al menos alrededor del 25 %, al menos alrededor del 50 %, al menos alrededor del 75 %, o al menos alrededor del 90 %, de las partículas son más pequeñas que 10 micrómetros, o más pequeñas que 6 micrómetros. También se ha encontrado que los peróxidos de diacilo dentro del rango de tamaño de partícula anterior proporcionan una mejor eliminación de manchas, especialmente de vajilla de plástico, mientras minimiza la deposición y la formación de película no deseadas durante el uso en lavavajillas automáticos, que las partículas de peróxido de diacilo más grandes. El tamaño óptimo de partícula de peróxido de diacilo permite al formulador obtener una buena eliminación de manchas con un bajo nivel de peróxido de diacilo. lo que reduce la deposición y la formación de película.

Otros blanqueadores orgánicos típicos incluyen los ácidos peroxi, ejemplos particulares son los ácidos alquilperoxi y los ácidos arilperoxi. Los representantes preferidos son (a) ácido peroxibenzoico y sus derivados sustituidos en anillo, tales como los ácidos alquilperoxibenzoicos, pero también ácido peroxi-anaftoico y monoperftalato de magnesio, (b) los peroxiácidos alifáticos o alifáticos sustituidos, como el ácido peroxilaurico, ácido peroxiesteárico, ácido ε-ftalimidoperoxycaproico [ácido ftaloiminoperoxihexanoico (PAP)], ácido o-carboxibenzamidoperoxycaproico, ácido N-nonenilamidoperadípico y N-nonenilamidopersuccinatos, y (c) ácidos alifáticos y aralifáticos peroxidicarboxílicos, como

ácido 1,12-diperoxicarboxílico, ácido 1, 9-diperoxiázelaico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxiabrasílico, los ácidos diperoxi-ftálicos, ácido 2-decildiperoxi-butano-1,4-dioico, ácido N,N-tereftaloildi(6-aminopercaproico).

Las formulaciones pueden comprender blanqueadores y, si es apropiado, activadores del blanqueo. Los blanqueadores se subdividen en blanqueadores de oxígeno y blanqueadores de cloro. El uso como blanqueadores de oxígeno se encuentra en los perboratos de metales alcalinos y sus hidratos, y también en los percarbonatos de metales alcalinos. Los blanqueadores preferidos en este contexto son el perborato de sodio en forma de mono o tetrahidrato, percarbonato de sodio o los hidratos de percarbonato de sodio. Igualmente utilizables como blanqueadores de oxígeno son los persulfatos y el peróxido de hidrógeno. Los blanqueadores de oxígeno típicos también son perácidos orgánicos como el ácido perbenzoico, ácido peroxialfa-naftoico, ácido peroxilaúrico ácido peroxiesteárico, ácido ftalimidoperoxicaproico, ácido 1,12-diperoxidodecanodioico, ácido 1,9-diperoxiázelaico, ácido diperoxisoftálico o ácido 2-decildiperoxi-butano-1,4-dioico. Además, por ejemplo, los siguientes blanqueadores de oxígeno también pueden encontrar uso en la formulación de detergente: ácidos peroxi catiónicos que se describen en las solicitudes de patente de EE.UU. n.º 5.422.028, patente de EE.UU. n.º 5.294.362 y patente de EE.UU. n.º 5.292.447; ácidos sulfonilperoxi que se describen en la solicitud de patente de EE.UU. n.º 5.039.447. Los blanqueadores de oxígeno se usan en cantidades generalmente del 0,5 al 30 % en peso, preferentemente del 1 al 20 % en peso, más preferentemente de 3 a 15 % en peso, basado en la formulación general de detergente. También se pueden usar blanqueadores de cloro y la combinación de blanqueadores de cloro con blanqueadores peroxídicos. Los blanqueadores de cloro conocidos son, por ejemplo, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, N-clorosulfamida, cloramina T, dicloramina T, cloramina B, N,N'-diclorobenzoilurea, dicloro-p-toluenosulfonamida o tricloroetilamina. Los blanqueadores de cloro preferidos son hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio, hipoclorito de potasio, hipoclorito de magnesio, dicloroisocianurato de potasio o dicloroisocianurato de sodio. Los blanqueadores de cloro se usan en cantidades generalmente del 0,1 al 20 % en peso, preferentemente del 0,2 al 10 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 8 % en peso, basado en la formulación general de detergente. Además, se pueden agregar pequeñas cantidades de estabilizadores del blanqueo, por ejemplo, fosfonatos, boratos, metaboratos, metasilicatos o sales de magnesio. Se describen en las solicitudes de patente de los EE. UU. n.º 8.262.804.

Aunque se puede emplear cualquier compuesto de blanqueador de cloro en las composiciones de la presente invención, como el dicloroisocianurato, dicloro-dimetil hidantoina, o TSP clorado, haluros de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos; por ejemplo, potasio, litio, magnesio y especialmente sodio, se prefiere el hipoclorito. La composición debe contener una cantidad suficiente de compuesto de blanqueador de cloro para proporcionar del 0,2 al 4,0 % en peso de cloro disponible, tal como se determina, por ejemplo, por acidificación de 100 partes de la composición con exceso de ácido clorhídrico. Una solución que contiene del 0,2 al 4,0 % en peso de hipoclorito de sodio contiene o proporciona aproximadamente el mismo porcentaje de cloro disponible. Se prefiere especialmente del 0,8 al 1,6 % en peso de cloro disponible. Por ejemplo, se puede usar ventajosamente una solución de hipoclorito de sodio (NaOCl) del 11 al 13 % de cloro disponible en cantidades del 3 al 20 %, preferentemente del 7 al 12 %.

#### Activadores del blanqueo

Los activadores del blanqueo son típicamente precursores de perácidos orgánicos que mejoran la acción blanqueadora en el curso de la limpieza a temperaturas de 60 °C e inferiores. Los activadores del blanqueo adecuados para su uso en el presente documento incluyen compuestos que, bajo condiciones de perhidrólisis, dan ácidos peroxycarboxílicos alifáticos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, en particular, de 2 a 4 átomos de carbono y/o ácido perbenzoico opcionalmente sustituido. Las sustancias adecuadas tienen grupos O-acilo y/o N-acilo del número de átomos de carbono especificado y/o grupos benzoilo opcionalmente sustituidos. Se da preferencia a las alquilendiaminas poliaciladas, en particular, tetraacetiletildiamina (TAED), derivados de triazina acilada, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en particular tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), fenolsulfonatos acilados, en particular n-nonanoil- o isononanoiloxibencenosulfonato (n- o iso-NOBS), anhídridos carboxílicos, en particular anhídrido ftálico, alcoholes polihídricos acilados, en particular, triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también citrato de trietilacetilo (TEAC). Los activadores del blanqueo, si se incluyen en las composiciones detergentes para lavavajillas automáticos de la invención, están en un nivel de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 10 %, o de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 2 % en peso de la composición total.

#### Catalizador del blanqueo

Los catalizadores del blanqueo preferidos para su uso en la presente invención incluyen el manganeso triazacilononano y complejos relacionados (documentos US-6602441, US-7205267, US-A-5227084); bispiridilamina de Co, Cu, Mn y Fe y complejos relacionados (documento US-A-5114611); y acetato de pentamina de cobalto (III) y complejos relacionados (documento US-A-4810410). Se puede encontrar una descripción completa de los catalizadores del blanqueo adecuados para su uso en el presente documento en el documento USP 6.599.871, página 34, línea 26 hasta la página 40, línea 16. El catalizador del blanqueo, si se incluye en las composiciones detergentes de la invención, está en un nivel de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 10 %, o de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 2 % en peso de la composición total.

#### Adyuvantes

Además de los copolímeros mejorados como adyuvante primario, otros coadyuvantes adecuados para ser incluidos en las composiciones del presente documento para ayudar a controlar la dureza y dispersión mineral, con la excepción de los adyuvantes de fosfato. Se pueden usar adyuvantes inorgánicos y orgánicos. Una realización de la presente invención se refiere a una composición detergente en gel, en donde el adyuvante puede seleccionarse del grupo que consiste en adyuvantes de carbonato, compuestos de policarboxilato, citrato, ácido diacético de metilglicina y/o sales del mismo, ácido diacético glutamático y/o sales y mezclas del mismo.

Ejemplos de adyuvantes de carbonato son los carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos como se describe en la solicitud de patente alemana n.º 2.321.001 publicada el 15 de noviembre de 1973. Se pueden usar varios grados y tipos de carbonato de sodio y sesquicarbonato de sodio, algunos de los cuales son particularmente útiles como portadores de otros ingredientes, especialmente: tensioactivos desensibilizantes.

Los adyuvantes de detergente orgánicos adecuados para los fines de la presente invención incluyen, pero no están restringidos a, una amplia variedad de compuestos de policarboxilato.

Los adyuvantes de fosfato preferidos incluyen monofosfatos, difosfatos, tripolifosfatos o se utilizan polifosfatos oligoméricos. Se prefieren las sales de metales alcalinos de estos compuestos, en particular, las sales de sodio. Un adyuvante especialmente preferido es el tripolifosfato de sodio (STPP).

Otros adyuvantes de la detergencia útiles incluyen los éter hidroxipolicarboxilatos, copolímeros de anhídrido maleico con etileno o vinil metil éter, ácido 1,3, 5-trihidroxibenceno-2, 4, 6-trisulfónico y ácido carboximetiloxisuccínico, los diversos metales alcalinos, sales de amonio y amonio sustituido de ácidos poliácéticos tales como ácido etilendiaminotetraacético y ácido nitrilotriacético, así como policarboxilatos como el ácido melítico, ácido succínico, ácido oxidisuccínico, ácido polimaleico, ácido benceno 1,3,5-tricarboxílico, ácido carboximetiloxisuccínico y sales solubles de los mismos.

Los adyuvantes de citrato, por ejemplo, ácido cítrico y sales solubles del mismo (particularmente sal de sodio), adyuvantes adecuados en el presente documento debido a su disponibilidad de recursos renovables y su biodegradabilidad.

El ácido diacético de metilglicina y/o sales del mismo (MGDA) también se pueden utilizar como adyuvantes en la presente composición. Un compuesto de MGDA preferido es una sal de ácido diacético de metilglicina. Sales adecuadas incluyen la sal de diamonio, la sal de dipotasio y preferentemente, la sal disódica.

El ácido diacético glutamático y/o sales del mismo (GLDA) también se pueden utilizar como adyuvantes en la presente composición. Un compuesto de GLDA preferido es una sal de ácido diacético glutámico. Sales adecuadas incluyen la sal de diamonio, la sal de dipotasio y preferentemente, la sal disódica.

Agentes quelantes - Las composiciones de la presente memoria también pueden contener opcionalmente uno o más secuestrantes selectivos de metales de transición, "quelantes" o "agentes coquelantes", por ejemplo, agentes quelantes de hierro y/o cobre y/o manganeso. Los agentes quelantes adecuados para su uso en el presente documento pueden seleccionarse del grupo que consiste en aminocarboxilatos, agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos y sus mezclas. Los agentes quelantes comerciales para su uso en el presente documento incluyen la serie BEQUEST™ y los quelantes de Monsanto, DuPont y Nalco, Inc.

Las formulaciones pueden comprender otros coadyuvantes. Es posible utilizar adyuvantes solubles e insolubles en agua, cuya tarea principal consiste en unir calcio y magnesio. Los otros adyuvantes utilizados pueden ser, por ejemplo: ácidos carboxílicos de bajo peso molecular y sales de los mismos, tales como citratos de metales alcalinos, en particular citrato de trisodio anhidro o citrato de trisodio dihidrato, succinatos de metales alcalinos, malonatos de metales alcalinos, sulfonatos de ácidos grasos, oxidisuccinato, disuccinatos de alquilo o alqueno, ácido glucónico, oxadi-acetatos, carboximetiloxisuccinatos, monosuccinato de tartrato, disuccinato de tartrato, monoacetato de tartrato, diacetato de tartrato, ácido alfa-hidroxiopropiónico; almidones oxidados, polisacáridos oxidados; ácidos policarboxílicos homo y copoliméricos y sales de los mismos, como el ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico; polímeros de injerto de ácidos mono y/o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados en monosacáridos, oligosacáridos, polisacáridos o ácido poliaspártico; aminopolicarboxilatos y ácido poliaspártico; fosfonatos como el ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico, ácido aminotri-(metileno)fosfónico, ácido 1-hidroxietileno(1,1-difosfónico), ácido etilendiaminotetrametileno)fosfónico, ácido hexametildiaminotetrametileno)fosfónico o ácido dietilentiamina-pentametileno)fosfónico; silicatos tales como disilicato de sodio y metasilicato de sodio; adyuvantes insolubles en agua tales como zeolitas y silicatos de lámina cristalina.

Además, las formulaciones pueden comprender uno o más agentes complejantes. Los agentes complejantes preferidos se seleccionan del grupo que consiste en ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentiainopentaacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético y ácido metilglicinacético, ácido glutámico, ácido diacético, ácido iminodisuccínico, ácido hidroximinodisuccínico, ácido etilendiaminadisuccínico, ácido aspártico, ácido diacético y sales de los mismos.

Una clase de compuestos opcionales para usar en el presente documento incluye agentes quelantes o mezclas de los mismos en combinación con los polímeros inventivos mejorados. Los agentes quelantes pueden incorporarse en las composiciones de la presente invención en cantidades que varían del 0,0 % al 10,0 % en peso de la composición total, preferentemente del 0,01 % al 5,0 %.

Los agentes quelantes de fosfonato adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir etano 1-hidroxi difosfonatos (HEDP) de metales alcalinos, polialquileno (fosfonato de alquileno), así como compuestos de amino fosfonato, incluyendo ácido aminotri(ácido metileno fosfónico) (ATMP), nitrilo-trimetileno fosfonatos (NTP), etileno diamina tetra metileno fosfonatos y dietileno triamina penta metileno fosfonatos (DTPMP). Los compuestos de fosfonato pueden estar presentes en su forma ácida o como sales de diferentes cationes en algunas o todas sus funcionalidades ácidas. Los agentes quelantes de fosfonato preferidos que se usarán en la presente invención son dietileno triamina penta metileno fosfonato (DTPMP) y etano 1-hidroxi difosfonato (HEDP). Dichos agentes quelantes de fosfonato están disponibles comercialmente en Italmach Chemicals con el nombre comercial DEQUEST™.

Los agentes quelantes aromáticos polifuncionalmente sustituidos también pueden ser útiles en las composiciones del presente documento. Véase la patente de EE.UU. n.º 3.812.044, publicada el 21 de mayo de 1974, de Connor et al. Los compuestos preferidos de este tipo en forma ácida son los dihidroxidisulfobencenos tales como el 1,2-dihidroxi-3,5-disulfobenceno.

Los coadyuvantes para su uso en la presente invención incluyen los adyuvantes de fosfato y los adyuvantes libres de fosfato. Si están presentes, los adyuvantes se utilizan en un nivel del 5 % al 60 %, del 10 % al 50 %, o incluso del 10 % al 50 % en peso de la composición detergente. En algunas realizaciones, el producto detergente comprende una mezcla de adyuvantes de fosfato y no fosfato.

#### Auxiliares de secado

En otra realización, la composición detergente de la invención comprende un auxiliar de secado. Por "auxiliar de secado" se entiende en el presente documento un agente capaz de disminuir la cantidad de agua que queda en los artículos lavados, en particular en artículos de plástico que son más propensos a mojarse después del proceso de lavado debido a su naturaleza hidrófoba. Los auxiliares de secado adecuados incluyen poliésteres, especialmente poliésteres aniónicos derivados del ácido tereftálico, ácido 5-sulfoisoftálico o una sal de 5-sulfoisoftálico, etilenglicol o polietilenglicol, propilenglicol o polipropilenglicol, y polialquileter monoalquileteres, opcionalmente junto con otros monómeros con 3 a 6 funcionalidades que conducen a la policondensación, específicamente funcionalidades de ácido, alcohol o éster. Los poliésteres adecuados para usar como auxiliares de secado se describen en el documento WO 2008/110816 y preferentemente tienen una o más de las siguientes propiedades:

- (a) un peso molecular promedio en número de aproximadamente 800 Da a aproximadamente 25.000 Da, o de aproximadamente 1.200 Da a aproximadamente 12.000 Da.
- (b) un punto de reblandecimiento mayor de aproximadamente 40 °C de aproximadamente 41 °C a aproximadamente 200 °C, o incluso de 80 °C a aproximadamente 150 °C;
- (c) una solubilidad mayor de aproximadamente 6 % en peso en agua de 3° alemanes de dureza a 200 °C.

A 30 °C, la solubilidad será típicamente mayor de aproximadamente 8 % en peso, a 40 °C y 50 °C, la solubilidad será típicamente mayor de aproximadamente el 40 % según lo medido en agua de 3° alemanes de dureza.

Otros auxiliares de secado adecuados incluyen compuestos de policarbonato, poliuretano y/o poliureapoliorganosiloxano específicos o compuestos precursores de los mismos del tipo de carbonato cíclico reactivo y urea, como se describe en los documentos USPA 2010/0041574 A1 y USPA 2010/0022427 A1. El secado mejorado también se puede lograr mediante el uso de tensioactivos no iónicos, tales como:

- (a)  $R^1O-[CH_2CH(CH_3)O]_x[CH_2CH_2O]_y[CH_2CH(CH_3)O]_zCH_2CH(OH)-R^2$ , en donde  $R^1$  representa un radical hidrocarburo alifático lineal o ramificado que tiene de 4 a 22 átomos de carbono o sus mezclas y  $R^2$  representa un radical hidrocarburo lineal o ramificado que tiene de 2 a 26 átomos de carbono o sus mezclas, x y z representan números enteros de 0 a 40, e y representa un número entero de al menos 15, o de 15 a 50. Véase, por ejemplo, como en el documento WO 2009/033972; o
- (b)  $RO-[CHCH(R^a)O]_i[CH_2CH_2O]_m[CH_2CH(R^1)O]_nC(O)-R^2$  donde R es un radical alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 8 a 16 átomos de carbono,  $R^a$  y  $R^1$  independientemente uno del otro, son hidrógeno o un radical alquilo ramificado o no ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,  $R^2$  es un radical alquilo no ramificado que tiene de 5 a 17 átomos de carbono; i y n son independientemente uno del otro, un número entero de 1 a 5 y m es un número entero de 13 a 35, como se describe en el documento USPA 2008/016721.

Los ejemplos de materiales adecuados incluyen Plurafac LF731 o Plurafac LF-7319 (BASF) y la gama Dehy quart® CSP y Poly quart® (Cognis).

En un aspecto, la composición detergente de la invención comprende de aproximadamente el 0,1 % a

aproximadamente el 10 %, de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 5 % y especialmente de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 4 % en peso de la composición de un auxiliar de secado.

#### Sistemas de reología

5 Son adecuados varios polímeros de carboxivinilo, los homopolímeros y copolímeros están disponibles comercialmente de Lubrizol Advanced Materials, Inc. Cleveland, Ohio, bajo el nombre comercial CARBOPOL®. Estos polímeros también se conocen como carbómeros o ácidos poliacrílicos. Los polímeros de carboxivinilo útiles en las formulaciones de la presente invención incluyen CARBOPOL® 941 que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.250.000, y  
10 CARBOPOL 934, 940, 676, 674 que tienen pesos moleculares de aproximadamente 3.000.000 y 4.000.000, respectivamente. Las series de CARBOPOL® que usan acetato de etilo y ciclohexano en el proceso de fabricación también son útiles, incluyendo, pero sin limitación, por ejemplo, CARBOPOL® 690, 691, EDT 2691, EDT 2623, EZ-2, EZ-3 y EZ-4.

15 La composición también puede comprender un silicato soluble o un espesante asociativo para abordar cualquier problema de textura que pueda surgir con el uso de un espesante de goma de xantano. Espesantes semisintéticos como los espesantes de tipo celulósico: también se pueden usar hidroxietil e hidroximetil celulosa (ETHOCEL® y METHOCEL® disponibles de Dow Chemical). Mezclas de arcillas inorgánicas (por ejemplo, silicato de aluminio, bentonita, sílice pirógena) también son adecuados para su uso como espesante en el presente documento. El agente  
20 espesante de arcilla preferido puede ser natural o sintético. Una arcilla sintética adecuada es la descrita en el documento US 3.843.598. Las arcillas de origen natural incluyen algunas arcillas de esmectita y atapulgita como se describe en el documento US 4.824.590.

25 Los polímeros de polisacárido adecuados para su uso en la presente invención incluyen materiales de celulosa sustituidos como carboximetilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroximetilcelulosa, succinoglicano y polímeros de polisacáridos naturales como la goma de xantano, goma gellan, goma guar, goma garrofín, goma tragacanto, goma de succinoglucano, o sus derivados, o sus mezclas. La goma de xantano está disponible comercialmente de Kelco con el nombre comercial Kelzan T™.

30 Los modificadores de la reología y los espesantes pueden estar presentes en niveles entre el 0,1 % y el 5 % en peso de la composición total, más preferentemente del 0,5 % al 2 %, incluso más preferentemente del 0,8 % al 1,2 %.

#### Agentes para el cuidado de metales

35 Los agentes para el cuidado de metales pueden prevenir o reducir la deslustración, corrosión u oxidación de metales, incluyendo el aluminio, acero inoxidable y metales no ferrosos, como la plata y el cobre. Los ejemplos adecuados incluyen uno o más de los siguientes:

40 a) benzotriazoles, incluyendo benzotriazol o bis-benzotriazol y derivados sustituidos de los mismos. Los derivados de benzotriazol son aquellos compuestos en los que los sitios de sustitución disponibles en el anillo aromático están parcial o completamente sustituidos. Los sustituyentes adecuados incluyen grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>- de cadena lineal o ramificada e hidroxilo, tio, fenilo o halógeno tal como flúor, cloro, bromo y yodo.

45 (b) sales y complejos metálicos elegidos del grupo que consiste en zinc, manganeso, titanio, circonio, hafnio, vanadio, cobalto, sales y/o complejos de galio y cerio, los metales están en uno de los estados de oxidación II, III, IV, V o VI. En un aspecto, se pueden elegir sales de metales y/o complejos metálicos adecuados del grupo que consiste en sulfato de Mn(II), citrato de Mn(II), estearato de Mn(II), acetilacetato de Mn(II), K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, CoSO<sub>4</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, sales de zinc, por ejemplo sulfato de zinc, hidrocincita o acetato de zinc;

50 (c) silicatos, incluyendo silicato de sodio o potasio, disilicato de sodio, metasilicato de sodio, filosilicato cristalino y sus mezclas. Otras sustancias orgánicas e inorgánicas activas redox activas que actúan como inhibidores de la corrosión de plata/cobre se describen en el documento USP 5.888.954.

En un aspecto, la composición detergente de la invención comprende del 0,1 % al 5 %, del 0,2 % al 4 % o del 0,3 % al 3 % en peso de la composición total de un agente para el cuidado de metales.

55 Los inhibidores de la corrosión utilizados pueden, por ejemplo, ser protectores de plata del grupo de los triazoles, los benzotriazoles, los bisbenzotriazoles, los aminotriazoles, los alquilaminotriazoles y las sales o complejos de metales de transición. Se da preferencia particular al uso de benzotriazol y/o alquilaminotriazol. Además, los agentes activos que contienen cloro que pueden reducir claramente la corrosión de la superficie de plata con frecuencia encuentran uso en formulaciones de detergentes. En detergentes sin cloro, se da preferencia al uso de compuestos redox activos orgánicos que contienen oxígeno y nitrógeno, tales como fenoles di y trihidroxilados, por ejemplo, hidroquinona,  
60 pirocatecol, hidroxihidroquinona, ácido gálico, floroglucinol, pirogalol y derivados de estas clases de compuestos. Los compuestos inorgánicos de tipo complejo y sal como las sales de los metales Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co y Ce frecuentemente también encuentran uso. Se da preferencia en este contexto a las sales de metales de transición que se seleccionan del grupo de las sales y/o complejos de manganeso y/o cobalto, más preferentemente del grupo de los complejos de cobalto (amina), los complejos de cobalto (acetato), los complejos de cobalto (carbonilo), los cloruros de cobalto o manganeso y de sulfato de manganeso. Asimismo, es posible utilizar compuestos de zinc o compuestos de bismuto o  
65

silicato de sodio para evitar la corrosión en la vajilla.

Las formulaciones también pueden contener uno o más agentes para el cuidado de materiales que son efectivos como inhibidores de la corrosión y/o auxiliares antideslustre.

5

#### Disolventes

Los copolímeros mejorados de la presente invención son particularmente útiles para formulaciones a base de agua, formulaciones sin agua, polvos y formulaciones que contienen disolventes auxiliares miscibles en agua, pero no se limita a los mismos. Los disolventes útiles comúnmente empleados son típicamente líquidos, como agua (desionizada, destilada o purificada), alcoholes y polioles, y sus mezclas. Los disolventes auxiliares no acuosos o hidrófobos se emplean comúnmente en productos sustancialmente libres de agua, tales como pulverizadores propelentes en aerosol, limpiadores de superficies de automoción y domésticas, o para funciones específicas, como la eliminación de manchas aceitosas, sebo, mancha, o para disolver tintes, fragancias, o se incorporan en la fase oleosa de una emulsión. Ejemplos no limitantes de disolventes auxiliares, aparte del agua, incluyen alcoholes lineales y ramificados, como etanol, propanol, isopropanol y hexanol; alcoholes aromáticos, como alcohol bencílico y ciclohexanol; alcohol graso C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> saturado, como el alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico y alcohol behenílico. Ejemplos no limitantes de polioles incluyen polihidroxicoholes, como glicerina, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, alcoholes alcoxilados C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y polioles alcoxilados C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, como éteres de alcoholes etoxilados, propoxilados y butoxilados, dioles y polioles que tienen aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono y de 1 a aproximadamente 40 unidades alcoxiladas, y polibutilenglicol; Ejemplos no limitantes de disolventes auxiliares no acuosos incluyen siliconas y derivados de silicona, como la ciclometicona, cetonas como la acetona y la metiletilcetona; aceites y ceras naturales y sintéticas, como aceites vegetales, aceites vegetales, aceites animales, aceites esenciales, aceites minerales, isoparafinas C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, ésteres alquilcarboxílicos, como acetato de etilo, acetato de amilo y lactato de etilo, aceite de jojoba y aceite de hígado de tiburón.

Disolvente orgánico - Una realización de la presente invención se refiere a una composición que comprende un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en alcoholes alifáticos o aromáticos de bajo peso molecular, alquilenglicoles de bajo peso molecular, éteres de alquilenglicol de bajo peso molecular, ésteres de bajo peso molecular, alquilenaminas de bajo peso molecular, alcanolaminas de bajo peso molecular y sus mezclas.

30

Algunos de los disolventes auxiliares no acuosos anteriores también pueden ser diluyentes, solubilizantes, acondicionadores y emulsionantes.

#### Cargas

Las cargas permiten el ajuste de la materia activa en el detergente a las dosis utilizadas. Los productos de carga incluyen sulfato de sodio en polvo, agua y disolventes en líquidos.

#### Silicatos

Los silicatos adecuados son silicatos de sodio tales como disilicato de sodio, metasilicato de sodio y filosilicatos cristalinos. Los silicatos, si están presentes, están en un nivel de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 20 %, o de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 15 % en peso de la composición detergente para lavavajillas automáticos.

45

#### Agentes de ajuste del pH

Se puede agregar un agente de ajuste del pH a una formulación que contiene un copolímero mejorado. Por tanto, el agente de ajuste del pH puede utilizarse en cualquier cantidad necesaria para obtener un valor de pH deseado en la composición final. Ejemplos no limitantes de agentes de ajuste del pH alcalinos incluyen hidróxidos de metales alcalinos, así como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, bases orgánicas, tales como trietanolamina, diisopropilamina, dodecilamina, diisopropanolamina, aminometilpropanol, cocamina, oleamina, morfolina, triamilamina, trietilamina, trometamina (2-amino-2-hidroximetil)-1,3-propanodiol) y tetraquis(hidroxipropil)etilendiamina; y sales de metales alcalinos de ácidos inorgánicos, como el borato de sodio (bórax), fosfato de sodio, pirofosfato de sodio y sus mezclas. Los agentes de ajuste de pH ácidos pueden ser ácidos orgánicos, incluyendo aminoácidos y ácidos minerales inorgánicos. Ejemplos no limitantes de agentes de ajuste de pH ácidos incluyen ácido acético, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido glutámico, ácido glicólico, ácido clorhídrico, ácido láctico, ácido nítrico, ácido fosfórico, bisulfato de sodio, ácido sulfúrico, ácido tartárico y similares, y sus mezclas.

60

#### Auxiliares de acondicionamiento

Los copolímeros mejorados de la presente invención pueden emplearse en combinación con fluidos de silicona. La clase más común de polímeros de silicona son los polidimetil siloxanos lineales que tienen la fórmula general CH<sub>3</sub>-(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O)<sub>w</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> donde w indica un número entero mayor que 2. Las siliconas también pueden ser materiales ramificados en los que uno o más grupos alquilo en un polímero se reemplazan con un oxígeno para crear un punto

65

de ramificación. Los fluidos de silicona son típicamente aceites insolubles en agua que tienen una viscosidad en el intervalo de unos pocos mPas a varios cientos de miles de mPas.

5 Una clase de siliconas son las llamadas gomas de silicona, como se ha descrito, por ejemplo en la patente de EE.UU. n.º 4.902.499, que generalmente tienen una viscosidad (a aproximadamente 20 °C) mayor de aproximadamente 600.000 mPas y tienen un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 500.000 Daltons según se determina por medición de viscosidad intrínseca.

10 Otra clase de materiales de silicona que son particularmente útiles en combinación con los copolímeros de la presente invención son las siliconas volátiles. Las siliconas volátiles incluyen polidimetilsiloxanos cíclicos y lineales. Las siliconas volátiles cíclicas típicamente contienen aproximadamente 3 a aproximadamente 7 átomos de silicio, alternando con átomos de oxígeno, en una estructura de anillo cíclico. Cada átomo de silicio también está sustituido con dos grupos alquilo, típicamente grupos metilo. Las siliconas volátiles lineales son fluidos de silicona, como se ha descrito anteriormente, que tienen viscosidades de no más de aproximadamente 25 mPas. Una descripción de las siliconas volátiles se encuentra en Todd y Byers, "Volatile Silicone Fluids for Cosmetics", Cosmetics and Toiletries, Vol. 91(1), págs. 27-32 (1976), y en Kasprzak, "Volatile Silicones", Soap/Cosmetics/Chemical Specialities, págs. 40-43 (diciembre de 1986) e.

20 Otros aceites de silicona incluyen los copolímeros de dimeticona, que son copolímeros lineales o ramificados de dimetilsiloxano (dimeticona) y óxidos de alquileo. Los polioles de dimeticona pueden ser copolímeros aleatorios o de bloque. Una clase generalmente útil de polioles de dimeticona son los copolímeros de bloques que tienen bloques de polidimetilsiloxano y bloques de óxido de polialquileo, tales como bloques de óxido de polietileno, óxido de polipropileno, o ambos. Fluidos de silicona, incluidas las siliconas volátiles, gomas de silicona y copolímeros de silicona, están disponibles en una variedad de fuentes comerciales como Dow Corning, Momentive, Wacker Chemie, Shin Etsu y Lubrizol Advanced Materials.

25 Otros materiales aceitosos que son útiles en combinación con los copolímeros mejorados de la presente invención incluyen, por ejemplo, alcoholes de lanolina acetilados, concentrados de alcohol de lanolina; ésteres de ácidos grasos de lanolina tales como los ésteres isopropílicos de ácido graso de lanolina; ácidos grasos de poliol; alcoholes etoxilados, tales como etoxilato y aceites de ricino; esteroides, ésteres de esteroles, etoxilatos de esteroles; y como materiales. Muchos de estos ésteres y etoxilatos también son útiles como tensioactivos no iónicos.

30 Numerosos ingredientes se conocen en la técnica como agentes acondicionadores y humectantes, y además de los discutidos previamente, ejemplos no limitantes incluyen PCA (ácido DL-pirrolidona carboxílico) y sus sales, como PCA de lisina, PCA de aluminio, PCA de cobre, PCA de quitosano y similares, alantoína; urea; ácido hialurónico y sus sales; ceramidas; ácido sórbico y sus sales; azúcares y almidones y sus derivados; y MEA de lactamida.

#### Color

40 Los copolímeros mejorados también pueden emplearse en composiciones coloreadas. Por consiguiente, pueden comprender un tinte o una de sus mezclas.

#### Aditivos de perfume

45 Perfumes y perfumes no florecientes - Los perfumes y los ingredientes de perfumería útiles en las presentes composiciones y procesos comprenden una amplia variedad de ingredientes químicos naturales y sintéticos, incluyendo, pero sin limitación, aldehídos, cetonas y ésteres.

#### Tampones

50 Los tampones de alcalinidad que pueden añadirse a las composiciones de la invención incluyen monoetanolamina, trietanolamina y bórax.

55 Otros materiales como arcillas, particularmente de los tipos insolubles en agua, pueden ser complementos útiles en composiciones de esta invención. Particularmente útil es la bentonita o laponita. Este material es principalmente montmorillonita, que es un silicato de aluminio hidratado en el que aproximadamente 1/6 de los átomos de aluminio pueden ser reemplazados por átomos de magnesio y con los cuales cantidades variables de hidrógeno, sodio, potasio, calcio, etc. se pueden combinar libremente. La bentonita en su forma más purificada (es decir, libre de gravilla, arena, etc.) adecuada para detergentes contiene al menos el 50 % de montmorillonita y, por lo tanto, su capacidad de intercambio catiónico es de al menos aproximadamente 50 a 75 meq por 100 g de bentonita. Las bentonitas particularmente preferidas son las bentonitas de Wyoming o del oeste de los EE. UU. que han sido vendidas como Thixo-jels 1,2, 3 y 4 por Georgia Kaolin Co. Se sabe que estas bentonitas suavizan los textiles como se describe en la patente británica n.º 401. 413 de Marriott y la patente británica n.º 461.221.

65 Además, otros aditivos o adyuvantes de detergentes pueden estar presentes en el producto detergente para darle propiedades deseadas adicionales, ya sea de naturaleza funcional o estética.

Se pueden lograr mejoras en la estabilidad física y las propiedades antisedimentación de la composición mediante la adición de una pequeña cantidad eficaz de una sal de aluminio de un ácido graso superior, por ejemplo, estearato de aluminio, a la composición. El agente estabilizador de estearato de aluminio se puede agregar en una cantidad del 0 al 3 %, preferentemente del 0,1 al 2,0 % y más preferentemente del 0,5 al 1,5 %.

También puede incluirse en la formulación, cantidades menores de agentes de suspensión o antirredeposición de suciedad, por ejemplo, alcohol polivinílico, amidas grasas, carboximetilcelulosa sódica, hidroxipropil metil celulosa. Un agente antirredeposición preferido es la carboximetil celulosa de sodio que tiene una relación 2:1 de CM/MC que se vende con el nombre comercial Relatin DM 4050.

Los fluorescentes también pueden incluirse en formulaciones, como, por ejemplo, 4,4'-di [(4-anilino-6R, 1,3,5triazin-2-il)amino]estilbeno 2,2'disulfonato, o 4,4'-di (2-sulfostiril)bifenilo.

#### Dosis unitaria

En un aspecto, la composición detergente de la invención está en forma de dosis unitaria. Los productos detergentes en forma de dosis unitaria incluyen pastillas, cápsulas, sobrecitos, bolsitas y vainas. Las composiciones detergentes pueden estar en forma de líquido, gel o polvo. En un aspecto, para usar en el presente documento son las pastillas recubiertas con una película soluble en agua y bolsitas solubles en agua. El peso de la composición de la invención es de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 gramos, de aproximadamente 12 a aproximadamente 24 gramos o incluso de 14 a 22 gramos. Estos pesos son extremadamente convenientes para el ajuste del dispensador de producto detergente. En los casos de productos de dosis unitarias que tienen un material soluble en agua que envuelve la composición detergente, el material soluble en agua no se considera parte de la composición. En un aspecto, la forma de dosis unitaria es una bolsa soluble en agua (es decir, una composición detergente que envuelve una película soluble en agua), en un aspecto, una bolsita multicompartimento que tiene una pluralidad de películas que forman una pluralidad de compartimentos. Esta configuración contribuye a la flexibilidad y optimización de la composición. Permite la separación y liberación controlada de diferentes ingredientes. En un aspecto, un compartimento contiene la composición detergente en forma sólida y otro compartimento contiene la composición detergente en forma líquida.

En un aspecto, las películas de estos dos compartimentos tienen diferentes perfiles de disolución, permitiendo la liberación de los mismos o diferentes agentes en diferentes momentos. Por ejemplo, el agente de un compartimento (primer compartimento) puede administrarse temprano en el proceso de lavado para ayudar con la eliminación de la suciedad y un segundo agente de otro compartimento (segundo compartimento) puede administrarse al menos dos minutos, o incluso al menos cinco minutos más tarde que el agente del primer compartimento.

Un paquete de compartimentos múltiples está formado por una pluralidad de materiales de envoltura solubles en agua que forman una pluralidad de compartimentos, uno de los compartimentos contendría la composición detergente automático de la invención, otro compartimento puede contener una composición líquida, la composición líquida puede ser acuosa (es decir, comprende más del 10 % en peso de agua de la composición líquida) y el compartimento puede estar producido de material soluble en agua caliente. En algunas realizaciones, el compartimento que comprende la composición detergente para lavavajillas de la invención está producido de material soluble en agua fría. Permite la separación y liberación controlada de diferentes ingredientes. En otras realizaciones, todos los compartimentos están producidos de material soluble en agua caliente.

#### PROCESO DE DETERGENTES EN POLVO PARA EL LAVADO DE LA ROPA:

Un proceso para fabricar una composición detergente muy activa de alta densidad aparente, así como la composición misma, el proceso comprende las etapas de (i) introducir un componente aglutinante, que comprende un tensioactivo neutralizado o parcialmente neutralizado, precursor de tensioactivo, polímero mejorado y/o sus sales y un componente sólido de tamaño de partícula inicial de submicrómetro a 500 µm en un mezclador de alta cizalla para formar una mezcla de partículas y (ii) someter dicha mezcla a una mezcla de alta cizalla y granular los componentes para formar gránulos de un tamaño dentro del intervalo de 1 a 1200 µm. Preferentemente, después de esta mezcla, se agrega un agente de recubrimiento tal como zeolita al mezclador.

La composición detergente es adecuadamente una composición detergente completa. El término "completa" se usa para referirse a una composición detergente que comprende suficiente tensioactivo, adyuvante y fuente de alcalinidad para funcionar como un detergente en polvo eficaz. La fuente de alcalinidad se refiere a carbonato sódico o fosfatos. El término "completa" no restringe la adición de ciertos componentes menores en cantidades convencionales, por ejemplo, a pesos inferiores al 5 %. Dichos componentes menores incluyen enzimas, blanqueador, perfume, agente antideposición o tinte, para mejorar el rendimiento del detergente en polvo.

La composición detergente en partículas puede, si se desea, ser utilizada como materia prima en un proceso de producción de detergente. Por ejemplo, se puede rociar un componente tensioactivo líquido tal como un tensioactivo no iónico sobre la composición y luego se puede recubrir con, por ejemplo, zeolita. Si la composición detergente se usa como materia prima, se prefiere que sea el producto directo del proceso de la presente invención. Es decir, los

componentes adicionales no se incorporan a las partículas de detergente antes de su uso como materia prima. Sin embargo, si se desea, las partículas pueden mezclarse con partículas separadas que comprenden otros materiales. Esto proporciona la ventaja de permitir que la composición detergente se produzca en una ubicación mediante un proceso de una sola etapa y opcionalmente mezclarse con partículas separadas y luego transportarse a una ubicación remota para su almacenamiento o procesamiento adicional según se desee.

Como resultado de este aumento de viscosidad, el proceso parece ser más fácil de controlar, lo que da como resultado mejores propiedades de polvo para la composición detergente.

Ejemplos de tales componentes que aumentan la viscosidad son agua y, particularmente, ácido graso en combinación con una cantidad estequiométrica de material alcalino (como la sosa cáustica) suficiente para neutralizar el ácido graso que obviamente da como resultado la formación de jabón.

En el proceso un componente sólido, que puede comprender adyuvantes de detergencia tales como materiales inorgánicos alcalinos solubles en agua (por ejemplo, carbonato de sodio sembrado con carbonato de calcio), zeolita, tripolifosfato sódico, otros materiales inorgánicos solubles en agua, por ejemplo, bicarbonato de sodio o silicato, agentes fluorescentes, polímeros de policarboxilato, agentes y cargas antirredeposición, se mezclan con un componente aglutinante que además de un tensioactivo neutralizado o parcialmente neutralizado puede comprender agua, solución de silicato, componentes poliméricos líquidos, polietilenglicoles, perfumes, ácidos grasos y otros materiales. En el contexto de la presente invención, el término componente aglutinante incluye cualquier componente que sea plásticamente deformable en las condiciones encontradas durante el proceso.

Los ejemplos de materiales que se pueden postdosificar a la composición incluyen enzimas, blanqueadores, precursores del blanqueo, estabilizadores del blanqueo, supresores de espuma, perfumes y colorantes. Los ingredientes líquidos o pastosos se pueden absorber convenientemente en partículas porosas sólidas, generalmente inorgánicas, que luego se pueden postdosificar a la composición obtenida por el proceso de la invención.

El proceso es muy flexible con respecto a la composición química de los materiales de partida. Se pueden hacer composiciones construidas con fosfato así como con zeolita. El proceso también es adecuado para preparar composiciones que contienen calcita/carbonato.

El componente sólido en partículas tiene un tamaño de partícula inicial de 0,1 a 500  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1 a 350  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,1 a 300  $\mu\text{m}$ . El componente sólido comprende preferentemente del 5 al 95 % de adyuvantes de detergente, más preferentemente del 10 al 80 %, más preferentemente del 20 al 60 % en peso.

Preferentemente, el componente aglutinante también comprende los copolímeros mejorados y/o sus sales. Preferentemente, el componente aglutinante comprende una mezcla de tensioactivos neutralizados o parcialmente neutralizados o no neutralizados, por ejemplo, una mezcla de alquilbenceno sulfonato lineal o primario o ácido sulfónico que contiene de 11 a 14 átomos de carbono y un alcohol primario etoxilado  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{15}$  con 3 a 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol en una relación en peso de aniónico a no iónico de 3 a 1 o una mezcla de un sulfato de alcohol primario o secundario  $\text{C}_{14}$  a  $\text{C}_{17}$  con un alcohol primario etoxilado  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{15}$  con 3 a 7 moles de óxido de etileno por mol de alcohol en una relación en peso de 2 a 1.

El mezclador de alta cizalla utilizada ventajosamente para llevar a cabo el proceso es preferentemente un mezclador Littleford (TM) FM 130D. Este aparato consiste esencialmente en un gran cilindro hueco estático con su eje longitudinal horizontal. A lo largo de este eje hay un eje giratorio con varios tipos diferentes de cuchillas montadas sobre él. Preferentemente, cuando se usa para llevar a cabo el proceso de la presente invención, la velocidad de la punta del eje está entre 1 m/s y 20 m/s, más preferentemente 1 m/s y 12 m/s. El mezclador puede estar equipado con uno o más cortadores de alta velocidad y, preferentemente, estos funcionan a velocidades de punta de 15 m/s a 80 m/s. más preferentemente de 20 m/s a 70 m/s. Otros mezcladores adecuados para el proceso de la invención son los Lodige™, Eirich™ RVO2, Powrex™ VG100, Zanchetta™, Schugi™ y Fukae™.

En el proceso, el componente sólido se alimenta al mezclador seguido por el componente aglutinante que se pulveriza sobre el componente sólido o se bombea al mezclador. Los componentes se mezclan durante un tiempo de residencia total preferentemente de 0,2 a 8 minutos, más preferentemente de 0,25 a 5 minutos. Óptimamente después de este tiempo de mezcla, se puede agregar un agente de recubrimiento tal como zeolita al mezclador y el mezclador funciona solo con el eje principal durante 20 a 60 segundos. Los granulos preparados mediante el proceso tienen preferentemente una densidad aparente de 600 g/litro a 1150 g/litro y un tamaño de partícula (medido por Rosin-Rammler) de 300 a 1.200  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 400 a 800  $\mu\text{m}$ .

La relación de componente aglutinante a componente sólido está preferentemente en una relación en peso de 3:2 a 2:3, más preferentemente de 1:1 a 2:3.

El proceso se opera a una temperatura de ambiente a 60 °C, más preferentemente de ambiente a 40 °C,

PREPARACIÓN DEL DETERGENTE PARA el LAVADO DE la ROPA SECADO POR PULVERIZACIÓN:

5 Se prepara una suspensión acuosa alcalina de detergente para el lavado de la ropa que comprende: agua, alquil benceno sulfonato, silicato de sodio; copolímero mejorado (por ejemplo, copolímero de ácido acrílico/itaconico), sulfato de sodio, carbonato de sodio, sulfato de magnesio y otros ingredientes opcionales. Esta suspensión acuosa se pulveriza en una torre de secado por pulverización a contracorriente y se seca por pulverización para producir detergente en polvo secado por pulverización.

10 La cantidad de cada componente químico descrito se presenta excluyendo cualquier disolvente o diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, es decir, en una base química activa, a menos que se indique lo contrario. Sin embargo, a menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición a la que se refiere el presente documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados, y otros materiales tales que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial.

15 Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de manera que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añadió inicialmente. Por ejemplo, iones metálicos (de, por ejemplo, un detergente) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados de este modo, incluyendo los productos formados al emplear una composición de la presente invención en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de fácil descripción. No obstante, todas dichas modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del alcance de la presente invención; la presente invención abarca la composición preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

**Ejemplos**

25 Métodos de ensayo

Viscosidad

30 Método de husillo giratorio de Brookfield (todas las mediciones de viscosidad informadas en el presente documento se realizan mediante el método de Brookfield, se mencione o no): Las medidas de viscosidad se calculan en mPas, empleando un viscosímetro de husillo giratorio Brookfield, Modelo RVT (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.), a aproximadamente 20 revoluciones por minuto (rpm), a temperatura ambiente de aproximadamente 20 a 25 °C (en adelante denominado viscosidad). Los tamaños de husillo se seleccionan de acuerdo con las recomendaciones de funcionamiento estándar del fabricante. En general, los tamaños de husillo se seleccionan de la siguiente manera:

35

Tamaño de husillo	Rango de viscosidad (mPa s)
1	1 - 50
2	500 - 1.000
3	1.000 - 5.000
4	5.000 - 10.000
5	10.000 - 20.000
6	20.000 - 50.000
7	>50.000.

Las recomendaciones de tamaño de husillo son solo para fines ilustrativos. El técnico con habilidad habitual en la materia seleccionará un tamaño de husillo apropiado para el sistema a medir.

40 Prueba de turbidez

La turbidez de una composición que contiene un copolímero de la invención se determina en unidades de turbidez nefelométrica (NTU) empleando un medidor de turbidez nefelométrica con agua destilada (NTU = 0) como estándar.

45 Determinación del peso molecular

Los pesos moleculares promedio en peso a los que se hace referencia en este documento se miden por GPC usando una bomba Waters Modelo 515, Muestreador automático WISP modelo 717 de Waters con índice de refracción a 40 °C Modelo 2410 de Waters. Se disuelven aproximadamente 0,01 g de muestra de polímero en 10 ml de nitrato de

sodio 0,1 M al 97,5 % con tetrahidrofurano al 2,5 % (THF). La solución de muestra de prueba se agita suavemente durante aproximadamente dos horas y se filtra haciendo pasar la solución de muestra a través de un filtro de disco desechable de PTFE de 0,45 µm. Las condiciones cromatográficas son: Fase móvil: Nitrato de sodio al 97,5 % 0,1 M/THF al 2,5 % (pH = 10), 0,7 ml/min. Tamaño de la muestra: Conjunto de columnas de 100 µl: TOSOH de guarda + 2 x TSKgel GMPWxl (13u), 300 mm x 7,8 mm; a 35 °C; El software Waters Empower Pro LC/GPC se utiliza para analizar los resultados y calcular el PM de los copolímeros de la invención.

La curva de calibración de peso molecular se estableció con estándares de ácido poliacrílico contenidos en el "PSS-PAAKIT" de *Polymer Standards Service-USA*. Se añadió ácido acrílico con PM = 94 Daltons a un estándar. La curva de calibración cubrió un intervalo de Mp de 94 a  $1,10 \times 10^6$  Daltons.

### <sup>1</sup>H RMN

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica analítica que puede ayudar a determinar, entre otras cosas, información detallada sobre la estructura, dinámica molecular y ambiente químico de las moléculas. Los espectros de <sup>1</sup>H RMN a los que se hace referencia en este documento se miden disolviendo las muestras en disolvente de D<sub>2</sub>O en tubos de RMN de 5 mm y se observó por <sup>1</sup>H RMN en el Bruker AV500.

Los espectros de <sup>1</sup>H RMN a los que se hace referencia en este documento se miden disolviendo las muestras en disolvente de D<sub>2</sub>O en tubos de RMN de 5 mm y se observó por <sup>1</sup>H RMN en el Bruker AV500.

### Monómeros residuales

Monómeros residuales como, ácido itacónico, ácido acrílico y los AMPS se miden por HPLC usando un Varian 5020 con detector UV, analizador de datos Spectra-Physics 4100 y la columna de sílice modificada C-18, como Phenomenex Jupiter 5u C-18 300A, 4,6 mm ID x 25 cm a 20 °C. La fase móvil es la solución de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,01 M con caudal de 1 ml/minuto. El límite de detección de monómero es <5 ppm.

### Retención de Cl<sub>2</sub>

Los datos de porcentaje de retención de cloro se generan utilizando una formulación simplificada que contiene el 1 % de polímero sólido total en agua con hipoclorito de sodio (Cl<sub>2</sub> activo al 1 %) y ajustando el pH final de la formulación con NaOH al 18 % a pH > 12. El siguiente procedimiento de titulación se utiliza para calcular el % en peso de retención de Cl<sub>2</sub>. El resultado 1,00 equivale al 100 % de resultado de Cl<sub>2</sub>.

### Preparación de la titulación

La titulación se realiza de la siguiente manera:

- 1) Mientras se mezcla la solución de blanqueador con cloro, disolver 1,99 a 2,01 g de yoduro de potasio en 50 ml de agua DI usando un matraz Erlenmeyer de 250 ml.
- 2) Agregar aproximadamente 2 ml de HCl (37 % de ensayo) usando una pipeta y mezclar bien.
- 3) Ahora pesar 2,5 a 2,7 g de la solución de cloro en el matraz y registrar la cantidad a 3 decimales. La solución se volverá de color marrón rojizo.
- 4) Comenzar la titulación con tiosulfato de sodio 0,1 N. Continuar hasta que la solución se vuelva amarillo pajizo.
- 5) Ahora agregar aproximadamente 5 ml de solución con indicador de almidón. La solución de cloro ahora se volverá azul/negra.
- 6) Continuar la titulación de tiosulfato de sodio 0,1 N lentamente hasta que la solución de cloro se aclare. Esperar un par de minutos después de que la solución se aclare para ver si vuelve a oscurecer. Si es así, añadir más titulante. De lo contrario, registrar la cantidad utilizada en ml.
- 7) Utilizar la siguiente formulación para calcular el % en peso de retención de Cl<sub>2</sub>.

$$\text{Cálculo } \frac{(\text{titulación en ml}) (0,3546)}{\text{Peso de la muestra}} = \% \text{ en peso de Cl}_2$$

### Capacidad de unión a calcio:

La capacidad de quelación de calcio de los polímeros se mide usando el electrodo selectivo de iones de calcio Thermo Orion (ISE) conectado a un medidor Orion Start Plus. El instrumento se calibra utilizando cuatro soluciones estándar (cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>) con concentraciones de 0,0001 M, 0,001 M, 0,01 M y 0,1 M. La solución de quelante al 1 % se prepara en agua DI y su pH se ajusta al valor deseado usando una solución de NaOH.

El siguiente procedimiento se utiliza para una titulación de muestra típica:

- La bureta se llena con una solución quelante al 1 %.
- En un vaso de precipitados de 250 ml que contiene una barra de agitación magnética, se coloca la solución de 100

## ES 2 744 403 T3

ml de CaCl<sub>2</sub> 0,01 M. Se añaden 2 ml de ajustador de fuerza iónica (ISA por sus siglas en inglés).

- El ISE y los electrodos de referencia se enjuagan con agua destilada, se limpian y se colocan en la solución.
- La solución de quelante se titula a partir de la bureta y la concentración de Ca<sup>2+</sup> se controla en el medidor Orion Star Plus.
- 5 • La solución de quelante se agrega gradualmente hasta que el medidor muestra una concentración de Ca<sup>2+</sup> 0,00 M.
- El criterio de valoración de la titulación se utiliza para calcular la capacidad de unión al calcio del polímero en mg de CaCO<sub>3</sub>/g de polímero usando la siguiente ecuación:

10

$$\text{mg de CaCO}_3/\text{g de polímero} = \frac{0,100087 * M * 100 * \frac{1000}{BR}}{0,01}$$

donde *M* = molaridad inicial de la solución de CaCl<sub>2</sub> y *BR* = lectura de la bureta, ml en el criterio de valoración de la titulación.

15

### Abreviaturas

Las siguientes abreviaturas y nombres comerciales se utilizan en los ejemplos.

20

#### ABREVIATURAS y nombres comerciales

Abreviatura	Nombre químico
IA	Ácido itacónico
AA	Ácido acrílico
Monómero de AMPS <sup>TM</sup>	sal de sodio del ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (Lubrizol Advanced Materials, Inc.)
SPS	Persulfato de sodio
FF6	Reductor (mezcla de una sal disódica de ácido 2-hidroxi-2-sulfinatoacético y sulfito de sodio) disponible de Bruggolit
NaOH	Hidróxido de sodio
STPP	Tripolifosfato de sodio
EDTA	Ácido etilendiaminatetraacético
PAA	Ácido poliacrílico de bajo peso molecular (Fuente: Acusol <sup>TM</sup> 445 de Dow <sup>TM</sup> ("CL1"); Noverite <sup>TM</sup> K-752 de Lubrizol <sup>TM</sup> ("CL2"); Noverite K-7058 de Lubrizol ("CL3"); Noverite K-732 de Lubrizol ("CL4"); Sokalan <sup>TM</sup> PA 25 de BASF <sup>TM</sup> ("CL5"))
PIA	Ácido poliitacónico (fuente: Itaconix <sup>TM</sup> DSP-2K ("CL6"))
MGDA	Ácido metilglucínacético, sal de sodio (fuente: Trilon <sup>TM</sup> M de BASF
GLDA	Ácido glutámico, ácido diacético, sal tetrasódica (fuente: Dissolvine <sup>TM</sup> GL de Akzo Nobel ("CL8"))
PAA/SA	Copolímero de ácido poliacrílico/ácido sulfónico (Noverite K775 de Lubrizol ("CL9"); Acusol 588 de Dow ("CL10"))
P(AA/MA)	Copolímero de ácido acrílico/ácido maleico (Sokalan CP-45 ("CL11"); Sokalan CP-5 de BASF ("CL12"); Acusol 460N de Dow ("CL13"))
EDDS	Etilendiaminadisuccinato
Polímero Híbrido (basado en monómeros naturales y sintéticos)	(Fuente: Alcogaurd <sup>TM</sup> H 5941 de Akzo Nobel ("CL14"))

### Muestra 1: Ácido Poliitacónico (Referencia)

25

En un reactor equipado con agitador que contiene 250 gramos de agua desionizada (DI) y 250 gramos de ácido itacónico se añaden en atmósfera de nitrógeno y se mezclan a 300 rpm. Los contenidos del reactor se calientan a aproximadamente 60 °C con agitación de mezcla (300 rpm) en una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. Cuando el contenido del reactor alcanza una temperatura de aproximadamente 60 °C, Se inyectan 30 gramos de solución FF6 (solución acuosa al 0,084 % peso/peso) y solución de persulfato de sodio 26,25 gramos (solución acuosa al 38 % peso/peso) en la solución de IA calentada en un intervalo de 10 minutos. Después de 30 minutos, la temperatura de reacción se eleva a 80 a 85 °C. Cuando el contenido del reactor alcanza una temperatura de aproximadamente 80 a 85 °C, la solución de persulfato de sodio al 28,5 por ciento (solución acuosa peso/peso) también

30

se dosifica a 0,44 ml/minuto en la mezcla de reacción durante 75 minutos. La temperatura de la reacción se mantiene a aproximadamente 80 a 85 °C durante cuatro horas adicionales para completar la polimerización. El producto de ácido poliitacónico resultante se enfría a temperatura ambiente y el pH del producto se ajusta de <1,0 a 2,5 con NaOH al 50 % antes de descargarlo del reactor.

5

#### Muestras 2-4: Ácido Poliitacónico (Referencia)

La muestra 1 se repite para preparar las Muestras 2-4 con ácido itacónico preneutralizado como se menciona en la Tabla 1 para investigar el efecto de la neutralización en la isomerización de IA, así como su conversión. Se agrega una solución neutralizante de NaOH al 50 % a un porcentaje diferente basado en los grupos ácidos del monómero IA junto con IA y se conoce como el grado porcentual de neutralización (% DN). Las muestras 2-4 contienen 5, 10 y 20 % de DN de solución neutralizante, respectivamente.

10

#### Muestra comparativa I

15

Se prepara un polímero de ácido poliitacónico en agua usando el procedimiento del Ejemplo I en la patente de los EE. UU. n.º 7.910.676 al 50 % de DN usando el 70 % de iniciador tBHP en condiciones de reflujo.

#### Ejemplo 1 (Referencia)

20

Las muestras de polímero 1 a 4 y la muestra comparativa I se caracterizan por % de sólido total, pH, viscosidad del producto, conversión (por HPLC) e isomerización por IA <sup>1</sup>H RMN. Los resultados se muestran en la Tabla 1 siguiente. Se observa una cantidad significativa de ácido citracónico (isómero IA) por la presencia de pico cis y trans-CH<sub>3</sub> a 2,1 y 1,97 ppm y pico cis- y trans-metina-CH a 5,8 y 6,55 ppm como se muestra en la Figura 1 en la Muestra Comparativa I, así como la baja conversión de IA. Las muestras 1-4 están marcadamente libres de isómero de IA con mejor conversión.

25

Tabla 1: Ácido poliitacónico producido con diferentes condiciones preneutralizadas (% de DN)

	Muestra				
Prueba	1	2	3	4	Comp. 1
% de DN	0	5	10	20	50
Temp °C	85	85	85	85	100
pH	2,6	2,21	2,73	3,5	4,85
% de Sólidos totales	39,5	42,3	49,7	37,3	51
Viscosidad [mPa·s]	71	76	1340	56	540
Monómero residual (ppm)	1160	18500	4050	20800	45600
Retención de Cl <sub>2</sub>	0,97	0,93	0,91	0,93	0,89
Mn	1917	1692	2195	1564	1827
PDI	2,43	2,58	3,31	2,59	1,44
Isomerización por <sup>1</sup> H RMN	ninguna	ninguna	ninguna	traza	significativa

#### Muestra 5: 90/10 % en moles de copolímero de ácido itacónico/ácido acrílico

30

En un reactor equipado con agitador que contiene 225 gramos de agua desionizada (DI) y 235,5 gramos de ácido itacónico se agregan bajo atmósfera de nitrógeno y se mezclan a 300 rpm. Los contenidos del reactor se calientan a aproximadamente 60 °C con agitación de mezcla (300 rpm) en una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. Cuando el contenido del reactor alcanza una temperatura de aproximadamente 60 °C, se inyectan 30 gramos de solución FF6 (solución acuosa al 0,084 % peso/peso) y solución de persulfato de sodio 26,25 gramos (solución acuosa al 38 % peso/peso) en la solución de IA calentada en un intervalo de 10 minutos. Después de 30 minutos, la temperatura de reacción se eleva a 85 °C. Cuando el contenido del reactor alcanza una temperatura de aproximadamente 85 °C, la solución de persulfato de sodio al 28,5 por ciento (solución acuosa peso/peso) también se dosifica a 0,44 ml/minuto en la mezcla de reacción durante 75 minutos. Simultáneamente, la solución de comonómero, producida a partir de 14,5 gramos de monómero de AA mezclado con 12,5 gramos de agua, también se dosifica gradualmente (0,43 g/min.) en el reactor durante un período de aproximadamente 60 minutos para reaccionar con IA. La temperatura de la reacción se mantiene a aproximadamente 85 °C durante cuatro horas adicionales para completar la polimerización. El copolímero resultante de producto de ácido itacónico y de ácido acrílico se enfría a temperatura ambiente y el pH del producto se ajusta a 2,5 con NaOH al 50 % antes de descargarlo del reactor.

35

40

Muestras 6-12: Copolímeros de ácido itacónico/ácido acrílico

5 Los polímeros 6 a 12 también se sintetizan como se expone en la Muestra 5. Se agrega una solución neutralizante de NaOH al 50 % al 5 por ciento basada en los grupos ácidos de los monómeros totales (5 % DN) junto con IA en las Muestras 11 y 12. Los componentes de monómero para estas muestras se exponen en la Tabla 2 a continuación.

Muestra comparativa II

10 Se prepara un copolímero de 90/10 % en moles de IA/AA usando el procedimiento del Ejemplo 2B en la patente de los EE. UU. n.º 4.485.223 en condiciones de reflujo con aproximadamente el 20 % en peso (0,1 % en moles) de iniciador.

Ejemplo 2

15 Las muestras de polímero 6 a 12 y la muestra comparativa II se caracterizan por el % de sólido total, pH, viscosidad del producto, conversión e isomerización de IA por <sup>1</sup>H RMN. Los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente. La combinación de condiciones de alto nivel de iniciador y alta temperatura (reflujo) en la preparación de la Muestra comparativa II hace que el iniciador se descomponga rápidamente, dando como resultado 1) una solución de polímero que tiene un color oscuro y un olor indeseable a azufre, con impurezas de ácido itacónico oxidado y sulfurado junto con monómeros sin reaccionar (Figura 2), y 2) bajo rendimiento para la retención de cloro. Sorprendentemente, la combinación del paquete de iniciador redox (oxidante-SPS y reductor-FF6) de temperatura más baja (<85 °C) empleado en las Muestras 5 a 12 produce un color y olor cosméticamente aceptables, y productos de copolímero relativamente puro (Figura 3) con Mn deseable y otras propiedades. Adicionalmente, el uso de preneutralización equivalente a menos del 5 % (denominado DN) elimina el problema de corrosividad peligrosa debido al bajo pH <1 del producto final y posteriormente hace que el proceso sea adecuado para las opciones de fabricación comercial.

Tabla 2: Copolímeros IA-AA

Prueba	Muestra									
	5	6	7	8	9	10	11	11a	12	Comp II
% en moles de IA/AA	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	30/70	60/40	60/40	70/30	90/10
% en peso de IA/AA	94,2/5,8	88/12	80,8/19,2	73/27	64,8/35,6	43,6/56,4	73/27	73/27	80,8/19,2	94,2/5,8
Temp °C	85	85	85	85	85	85	85	75	85	102 (reflujo)
% de DN	0	0	0	0	0	0	5	8,4	5	0
pH	2,5	2,5	2,5	2,53	2,52	2,5	2,75	2,72	2,74	<1,0
% de Sólidos totales	47	42,3	43,2	43,4	44,7	37,8	49	47,5	46,3	49,5
Viscosidad [mPa·s]	198	137	179	268	334	250	712	1530	455	78
Monómeros Residuales Totales (ppm)	1455	4154	182	44	34	17	71	17	45	14870
Mn	2474	2339	3679	4087	4275	5350	4048	6498	2138	666
PDI	2,1	2,09	2	3,24	6,26	9,14	2,7	4,4	2,4	3,05
Retención de Cl <sub>2</sub>	0,99	0,99	0,97	0,98	0,98	0,98	0,96	0,84	0,91	0,62
NTU	2,11	0,79	0,55	0,94	1,29	0,62	3	1,3	2	50
Color (Escala Gardner)	10	9	8	5	6	4	6	10	8	16

Muestras 13 - 22: Copolímeros y terpolímeros de IA con monómero de AMPS

30 Los polímeros 13 a 22 también se sintetizan como se expone en la Muestra 5 (por ejemplo, a una temperatura de reacción de 85 °C y con 0 % de DN), excepto que se usa una sal de sodio del monómero de AMPS en lugar de AA o en combinación con AA. Los componentes de monómero para estas muestras se exponen en la tabla 3 a continuación.

## ES 2 744 403 T3

Tabla 3: Copolímeros y terpolímeros de IA con monómero de AMPS

Prueba	Muestra									
	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Moles de IA/AA/AMPS	90/0/10	80/0/20	70/0/30	60/0/40	50/0/50	30/0/70	60/30/10	60/25/15	60/20/20	60/10/30
% en peso de IA/AA/AMPS	83,6/0/16,4	69,4/0/30,6	57/0/43	46/0/54	36,2/0/63,8	19,6/0/80,4	63,5/17,5/19	60/13,8/26,2	56,4/10,4/33,2	52,6/4,9/46,5
pH	2,5	2,5	2,51	2,52	2,53	2,52	2,52	2,53	2,53	2,52
% de Sólidos totales	41,1	40,1	41,3	40,4	39,3	28,8	46,9	46	39,9	39,7
Viscosidad [mPa·s]	63	60	84	80	82	67	380	314	78	78
Monómeros residuales totales (ppm)	9410	30	30	18	12	80	45	23	15	159
Mn	2166	1398	3071	2988	3627	3210	3562	3733	2922	2566
PDI	2,05	2	2,79	3,51	4,14	5,05	4,79	5,02	3,6	4,15
Retención de Cl <sub>2</sub>	0,97	0,97	0,97	0,96	0,97	0,98	0,9	0,89	0,87	0,89
NTU	1,23	0,76	0,75	0,49	0,4	0,4	1,22	1,15	1,09	0,61
Color (Escala Gardner)	9	8	6	5	4	5	6	6	6	5

### Muestra 23

5 En los secadores por pulverización, el material de alimentación en forma de suspensión, solución o pasta se pulveriza a través de una boquilla de presión o discos centrífugos en una cámara de secado con aire a alta temperatura que fluye en dirección paralela o en sentido contrario. El mini secador por pulverización Buchi se utiliza para secar el producto. Funciona según el principio de la pulverización de la boquilla en flujo paralelo (el producto pulverizado y el aire de secado fluyen en la misma dirección). Se prepara una solución de polímero con aproximadamente 55 - 70 % de contenido líquido, y se bombea al secador por pulverización a 8 g/min a una temperatura de 130 a 170 °C, lo más preferido a 150 °C. La solución acuosa de polímero a temperatura ambiente se bombea y atomiza a través de una boquilla en una cámara de secado con aire que fluye en la misma dirección a una temperatura de 150 °C. El polvo seco que sale de la torre de secado por pulverización con aire se transporta a un ciclón donde el producto se separa de la corriente de aire. La temperatura del polvo que sale del secador por pulverización es inferior a 150 °C con pérdida por secado (LOD por sus siglas en inglés) inferior al 10 % en peso. La morfología del polvo cambió de polvo blanco esponjoso a partículas que fluyen libremente con un aumento en el contenido líquido en la solución de polímero.

### Muestra 24

20 En un reactor equipado con agitador que contiene 500 gramos de agua desionizada (DI), se añadieron 365 gramos de ácido itacónico y 15 gramos de NaOH al 50 % en atmósfera de nitrógeno y se mezclaron a 300 rpm. El contenido del reactor se calentó a aproximadamente 60 °C con agitación de la mezcla (300 rpm) en una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. Cuando el contenido del reactor alcanzó una temperatura de aproximadamente 60 °C, se inyectaron 71 gramos de solución FF6 (solución acuosa al 7 % peso/peso) y 52,2 gramos de solución de persulfato de sodio (solución acuosa al 3,83 por ciento peso/peso) en la solución de IA calentada en un intervalo de 10 minutos. Después de 30 minutos, la temperatura de reacción se elevó a 85 °C. Cuando el contenido del reactor alcanzó una temperatura de aproximadamente 85 °C, 8,6 gramos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % se añadió como lote en 2 adiciones y seguido de la adición medida de solución de persulfato de sodio al 28,5 por ciento (solución acuosa peso/peso) a 0,43 ml/minuto en la mezcla de reacción durante 135 minutos. Simultáneamente, la solución de comonómero, producida a partir de 30 135 gramos de monómero de AA mezclado con 25 gramos de agua, también se dosificó gradualmente (1,27 g/min.)

## ES 2 744 403 T3

en el reactor durante un período de aproximadamente 120 minutos para reaccionar con IA. La temperatura de la reacción se mantuvo a aproximadamente 85 °C durante cuatro horas adicionales para completar la polimerización. Alrededor de 17 gramos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % se añadieron en 2 adiciones en intervalos de 60 minutos como tratamiento posterior. El copolímero resultante de producto de ácido itacónico y ácido acrílico se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó el pH del producto a 7 - 8 con NaOH al 50 % antes de descargarlo del reactor.

### Muestra 25

En un reactor equipado con agitador que contiene 500 gramos de agua desionizada (DI), se añadieron 317,5 gramos de ácido itacónico y 15 gramos de NaOH al 50 % en atmósfera de nitrógeno y se mezclaron a 300 rpm. El contenido del reactor se calentó a aproximadamente 60 °C con agitación de la mezcla (300 rpm) en una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. Cuando el contenido del reactor alcanzó una temperatura de aproximadamente 60 °C, se inyectaron 71 gramos de solución FF6 (solución acuosa al 7 % peso/peso) y 52,2 gramos de solución de persulfato de sodio (solución acuosa al 3,83 por ciento peso/peso) en la solución de IA calentada en intervalos de 10 minutos. Después de 30 minutos, la temperatura de reacción se elevó a 80 °C. Cuando el contenido del reactor alcanzó una temperatura de aproximadamente 80 °C, 8,6 gramos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % se añadió como lote en 2 adiciones y seguido de la adición medida de solución de persulfato de sodio al 28,5 por ciento (solución acuosa peso/peso) a 0,43 ml/minuto en la mezcla de reacción durante 135 minutos. Simultáneamente, la solución de comonomero, producida a partir de 87,5 gramos de monómero de AA mezclado con 181,64 gramos de monómero de AMPS 2403, también se dosificó gradualmente (1,93 g/min.) en el reactor durante un período de aproximadamente 120 minutos para reaccionar con IA. La temperatura de la reacción se mantuvo a aproximadamente 80 °C durante cuatro horas adicionales para completar la polimerización. Alrededor de 17 gramos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % se añadió en 2 adiciones en intervalos de 60 minutos como tratamiento posterior. El copolímero resultante de producto de ácido itacónico y ácido acrílico se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó el pH del producto a 7 - 8 con NaOH al 50 % antes de descargarlo del reactor.

### Muestra 26

En un reactor equipado con agitador que contiene 700 gramos de agua desionizada (DI), se añadieron 317,5 gramos de ácido itacónico y 15 gramos de NaOH al 50 % en atmósfera de nitrógeno y se mezclaron a 300 rpm. El contenido del reactor se calentó a aproximadamente 60 °C con agitación de la mezcla (300 rpm) en una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. Cuando el contenido del reactor alcanzó una temperatura de aproximadamente 60 °C, se inyectaron 71 gramos de solución FF6 (solución acuosa al 7 % peso/peso) y 52,2 gramos de solución de persulfato de sodio (solución acuosa al 3,83 por ciento peso/peso) en la solución de IA calentada en intervalos de 10 minutos. Después de 30 minutos, la temperatura de reacción se elevó a 65-70 °C. Cuando el contenido del reactor alcanzó una temperatura de aproximadamente 70 °C, 8,6 gramos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % se añadió como lote en 2 adiciones y seguido de la adición medida de solución de persulfato de sodio al 28,5 por ciento (solución acuosa peso/peso) a 0,43 ml/minuto en la mezcla de reacción durante 135 minutos. Simultáneamente, la solución de comonomero, producida a partir de 87,5 gramos de monómero de AA mezclado con 181,64 gramos de monómero de AMPS 2403, también se dosificó gradualmente (1,93 g/min.) en el reactor durante un período de aproximadamente 120 minutos para reaccionar con IA. La temperatura de la reacción se mantuvo a aproximadamente 80 °C durante cuatro horas adicionales para completar la polimerización. Alrededor de 17 gramos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % se añadieron en 2 adiciones en intervalos de 60 minutos como tratamiento posterior. El copolímero resultante de ácido itacónico y producto de ácido acrílico se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó el pH del producto a 7 - 8 con NaOH al 50 % y se siguió un tratamiento enzimático usando Terminox Ultra 200L (Novozyme) al 0,00125 %. El producto final se calentó durante una hora a aproximadamente 40-85 °C para desactivar la enzima y luego se enfrió a temperatura ambiente antes de descargarlo del reactor.

### Muestra 27

Se hicieron versiones en polvo de las muestras 24 y 25. El secado por pulverización de las muestras de polímero 24 y 25 se realizó en un mini secador por pulverización Buchi 190 o un secador por pulverización Niro de 2,5 pies. Se preparó una solución de polímero con aproximadamente 60-65 % de contenido líquido, y se bombeó al secador por pulverización a 5-10 g/min a una temperatura de 130 a 190 °C, lo más preferido a 150-170 °C. El polvo seco que sale de la torre de secado por pulverización con aire se transportó a un ciclón donde el producto se separó de la corriente de aire. La temperatura del polvo que sale del secador por pulverización fue inferior a 150 °C con pérdida por secado (LOD) inferior al 10 % en peso. La temperatura del aire de salida fue de 85 a 105 °C, lo más preferido a 90 °C. Las propiedades del polvo de la muestra se proporcionan en la tabla a continuación.

### Propiedades del polvo

	Muestra 27a	Muestra 27b
Humedad, %	7,1	8,1
Densidad aparente, kg/m <sup>3</sup>	498	624

(continuación)

	Muestra 27a	Muestra 27b
pH (solución al 1 %)	9,65	9,6
Tamaño de partícula D <sub>50</sub> , µm	100 - 1200	100 - 1200

## Muestra 27c

5 También se estudió el efecto de diferentes aglutinantes sobre el tamaño de partícula en polvo (secado por pulverización). Los aglutinantes poliméricos como el alcohol polivinílico, la polivinilpirrolidona, así como un tensioactivo no iónico, se utilizaron a un nivel entre el 1 y el 5 % en peso, preferentemente entre el 3 y el 5 % en peso. La adición de tensioactivo no iónico afectó al tamaño de partícula del polvo generado después del secado por pulverización. Por ejemplo, el polvo secado por pulverización generado a partir de líquido que contenía entre el 1,5 y el 3 % en peso de tensioactivo no iónico tenía aproximadamente el 90 % de polvo > 250 micrómetros con aproximadamente el 55 % de polvo > 500 micrómetros de tamaño.

## Muestra 28

15 También se prepararon versiones granulares de polímero mediante secado en tambor y técnica de granulación por pulverización. El material del proceso de secado en tambor era escamoso y tenía una densidad aparente muy baja. Sin embargo, el producto de la granulación por pulverización (en Glatt-Powder-Coater-Granulator (GPCG) 3.1) de la muestra de polímero 25 (la versión granular es la muestra 28 en la tabla a continuación) era material granular que fluía libremente con un tamaño de partícula entre 200-1000 micrómetros. Aproximadamente el 12 % de partículas en el producto eran <200 micrómetros. Cabe señalar que el proceso piloto de granulación por pulverización fue un proceso continuo, y las partículas finas (<200 micrómetros) se reciclarían para obtener un producto con densidad aparente (500 - 1200 kg/m<sup>3</sup>) Las propiedades granulares de la muestra granulada se proporcionan en la tabla a continuación.

## Propiedades granulares

25

	Muestra 28
Humedad, %	6,1
Densidad aparente, kg/m <sup>3</sup>	551
pH (solución al 1 %)	11
Tamaño de partícula D <sub>50</sub> , µm	200-1000
Grueso, (> 1000 µm) %	0,8
Fino, (<400 µm) %	4,5

## Muestra 29

30 En un reactor equipado con agitador que contiene 520 gramos de agua desionizada (DI), se añadieron 520 gramos de alcohol isopropílico y 474,5 gramos de ácido itacónico en atmósfera de nitrógeno y se mezclaron a 300 rpm. El contenido del reactor se calentó a aproximadamente 82 °C con agitación de la mezcla (300 rpm) en una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. Cuando el contenido del reactor alcanzó una temperatura de aproximadamente 82 °C, 97,5 gramos de solución FF6 (solución acuosa al 6,66 % peso/peso), 106,6 gramos de solución de persulfato de sodio (solución acuosa al 26,7 por ciento peso/peso), 18,7 gramos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % fueron inyectados en la solución de IA calentada. Inmediatamente, se inició una adición medida de solución de persulfato de sodio al 26,8 por ciento (solución acuosa peso/peso) a 0,85 ml/minuto en la mezcla de reacción durante 105 minutos. Junto con el iniciador medido, la solución de comonomero, producida a partir de 175,5 gramos de monómero AA, también se dosifica gradualmente (1,86 g/min.) en el reactor durante un período de aproximadamente 90 minutos para reaccionar con IA. La temperatura de la reacción se mantuvo a aproximadamente 82-85 °C durante cuatro horas adicionales para completar la polimerización y seguido de intercambio de disolvente con agua a 65 °C. El producto de copolímero resultante se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a pH a 3,0 - 3,5 con NaOH al 50 % antes de descargarlo del reactor. El producto final se identificó como un copolímero de ácido itacónico y ácido acrílico con esterificación parcial de IPA basada en RMN de protones (un pico a 1,24 ppm del contenido de éster de IPA). De manera adicional, el producto final contiene estructuras de lactona (picos a 1,47 y 1,39 ppm) que pueden provenir tanto del ácido itacónico como del ácido acrílico.

## Muestras 30-32

Las muestras de polímero 30 a 32 también se sintetizaron para la reproducibilidad como se expone en la Muestra 29.

## ES 2 744 403 T3

Los componentes de monómero para estos ejemplos se exponen en la Tabla a continuación. Todos los polímeros contenían esterificación parcial y trazas de estructuras de lactona en el esqueleto.

Copolímeros de ácido itacónico/ácido acrílico parcialmente esterificados en agua/mezcla de IPA											
ID de muestra	% en peso de IPA/DIW	Moles de IA/AA	% en peso de IA/AA	Temp °C	% de Ts	Viscosidad [mPas]	% de conversión (total, ppm)	Mn	PDI	NTU	Color (Gardner)
29	50/50	60/40	73/27	82	44,2	145	99,8	1568	1,6	5,5	<1
30	60/40	60/40	73/27	82	45,5	261	99,95	2557	1,9	3,4	1
31	50/50	60/40	73/27	75	40,8	254	99,8	1891	1,6	3,4	<1
32	50/50	60/40	73/27	82	44,6	296	99,9	3254	2,6	2,7	4

### 5 Muestra 33

En un reactor equipado con agitador que contiene 475 gramos de agua desionizada (DI), se añadieron 475 gramos de alcohol isopropílico y 456,25 gramos de ácido itacónico en atmósfera de nitrógeno y se mezclaron a 300 rpm. El contenido del reactor se calentó a aproximadamente 82 °C con agitación de la mezcla (300 rpm) en una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. Cuando el contenido del reactor alcanzó una temperatura de aproximadamente 82 °C, 37 gramos de 4,43 % de solución de *perpivalato de t-butilo* en 1:1 p/v de agua desionizada y alcohol isopropílico, 46,8 gramos de solución FF6 (solución acuosa al 6,66 % peso/peso), 101,6 gramos de solución de persulfato de sodio (solución acuosa al 26,7 por ciento peso/peso), 17,8 gramos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % fueron inyectados en la solución de IA calentada. Inmediatamente, se inicia una adición medida de solución de persulfato de sodio al 26,8 por ciento (solución acuosa peso/peso) a 0,88 ml/minuto en la mezcla de reacción durante 105 minutos. Junto con el iniciador medido, la solución de comonómero, producida a partir de 168,75 gramos de monómero AA, también se dosificó gradualmente (1,86 g/min.) en el reactor durante un período de aproximadamente 90 minutos para reaccionar con IA. La temperatura de la reacción se mantuvo a aproximadamente 82-85 °C durante cuatro horas adicionales para completar la polimerización. El producto de copolímero resultante se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó el producto a 3,0 - 3,5 con NaOH al 50 % antes de descargarlo del reactor. El producto final se identificó como un copolímero de ácido itacónico y ácido acrílico con esterificación parcial de IPA basada en RMN de protones (un pico a 1,24 ppm del contenido de éster de IPA). De manera adicional, el producto final contenía estructuras de lactona (picos a 1,47 y 1,39 ppm) que pueden provenir tanto del ácido itacónico como del ácido acrílico.

### 25 Muestras 34-43

Las muestras de polímero 34 a 43 también se sintetizaron como se expone en la Muestra 33 variando las relaciones de monómero o disolvente o disolvente. Los componentes de monómero para estas muestras se exponen en la tabla a continuación. Todos los polímeros contenían esterificación parcial y trazas de estructuras de lactona en el esqueleto.

Copolímeros de ácido itacónico/ácido acrílico parcialmente esterificados en agua/mezcla de IPA											
ID de muestra	% en peso de IPA/DIW	% en moles de IA/AA	% en peso de IA/AA	Temp °C	% de TS	viscosidad mPa s	% de conversión (total, ppm)	Mn	PDI	NTU	Color (Gardner)
33	50/50	60/40	73/27	82	44,9	166	99,8	1691	1,6	4	<1
34	60/40	60/40	73/27	82	45,2	285	99,7	2521	1,9	1,4	<1
35	50/50	60/40	73/27	75	43,4	174	99,8	1952	1,7	4,2	<1
36	50/50	40/60	54,6/45,4	75	37,9	153,6	99,99	2826	2,6	5,5	<1
37	50/50	50/50	64,4/35,6	75	42,5	242	99,99	2470	2	3,1	<1
38	50/50	25/75	36,4/63,6	75	43,1	240	99,999	2938	2,8	2,9	<1
39	50/50	75/25	84,4/15,6	75	43,3	116	98,5	1586	1,6	3,5	2
40	75/25	60/40	73/27	75	44,1	177	98,8	1635	1,7	5	2
41	25/75	60/40	73/27	75	44,2	310	99,999	2775	1,9	3,1	<1
42	50/50	35/65		75	42	256,8	99,98	3331	2,7	4,4	<1
43	50/50	30/70	43,8/56,2	75	42,7	290		3248	2,8		
44	50/50 - Etanol/Agua	40/60	54,6/45,4	75	43	330		3882	3,3		

### Muestra 45

En un reactor equipado con agitador que contiene 540 gramos de agua desionizada (DI), se añadieron 339 gramos

de alcohol isopropílico y 571,5 gramos de ácido itacónico en atmósfera de nitrógeno y se mezclaron a 300 rpm. El contenido del reactor se calentó a aproximadamente 82 °C con agitación de la mezcla (300 rpm) en una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. Cuando el contenido del reactor alcanzó una temperatura de aproximadamente 82 °C, 71,5 gramos de solución FF6 (solución acuosa al 10,0 % peso/peso), 133,2 gramos de solución de persulfato de sodio (solución acuosa al 27,0 por ciento peso/peso), 15,4 gramos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35 % fueron inyectados en la solución de IA calentada. Inmediatamente, se inicia una adición medida de solución de persulfato de sodio al 25,1 por ciento (solución acuosa peso/peso) a 1,15 ml/minuto en la mezcla de reacción durante 105 minutos. Junto con el iniciador medido, la solución de comonomero, producida a partir de 157,5 gramos de monómero de AA y 328,2 gramos de monómero de AMPS 2403, también se dosificó gradualmente (4,69 g/min.) en el reactor durante un período de aproximadamente 90 minutos para reaccionar con IA. La temperatura de la reacción se mantuvo a aproximadamente 82-85 °C durante cuatro horas adicionales para completar la polimerización y seguido de intercambio de disolvente con agua a 65 °C. El producto resultante derivado de ácido itacónico/ácido acrílico/AMPS se enfrió a temperatura ambiente y se ajustó a pH de 3,0 a 3,5 con NaOH al 50 % antes de descargarlo del reactor. El producto final se identificó como un terpolímero de ácido itacónico, ácido acrílico y AMPS con esterificación parcial de IPA basada en RMN de protones (un pico a 1,24 ppm del contenido de éster de IPA). De manera adicional, el producto final contenía estructuras de lactona (picos a 1,47 y 1,39 ppm) que pueden provenir tanto del ácido itacónico como del ácido acrílico.

#### Muestra 46

La muestra de polímero 46 también se sintetizó como se expone en la Muestra 45 variando la proporción de disolvente y disolvente. Los componentes del monómero para estas muestras se exponen en la tabla a continuación. Todos los polímeros contenían esterificación parcial y trazas de estructuras de lactona en el esqueleto.

Terpolímero de Ácido Itacónico/Ácido Acrílico/AMPS Esterificado Parcialmente en Agua/Mezcla de IPA											
ID de muestra	Relación de disolvente	% en moles de IA/AA/AMPS	% en peso de IA/AA/AMPS	Temp °C	% de T S	viscosidad mPa s	% de conversión (total, ppm)	Mn	PDI	NTU	Color (Gardner)
45	63/37	60/30/10	63,5/17,5/19	82	46,4	182	99,999	2531	1,9	1,5	2
46	IPA/DIW 50/50 - Etanol/Agua	60/30/10	63,5/17,5/19	75	42,4	263		3674	2,1		

Ejemplo 3

Se probaron las capacidades de unión de calcio de los homopolímeros de ácido itacónico a niveles de pH variables de 11,5, 9,5 y 8,5. Se prefieren números de unión a Ca superiores para la quelación. Los datos muestran que el pH juega un papel en las capacidades de unión de Ca de los polímeros. Los homopolímeros muestran un rendimiento comparable o mejorado a los polímeros y quelantes comparativos.

La Tabla 4 muestra las capacidades de unión al Ca de los homopolímeros preparados a niveles de pH variables. Se prefieren capacidades de unión a Ca superiores. El polímero de la Muestra 1 tiene una mejor capacidad de unión al Ca que el polímero comercial de ácido itacónico CL6.

La Tabla 5 muestra las capacidades de unión de Ca de los copolímeros IA-AA a pH 8,5, 9,5 y 11,5. La muestra 5 tiene capacidades de unión mucho más altas en comparación con la muestra comparativa II a pH 11,5.

Las capacidades de unión de Ca de los quelantes disponibles comercialmente se muestran en la Tabla 6.

El comportamiento de precipitación de quelato es notablemente diferente dependiendo de la composición del polímero. El precipitado de los homopolímeros de AA (CL1-CL5) después de la quelación de Ca es pegajoso y viscoso, mientras que el quelato precipitado de la titulación del copolímero de IA/AA es en polvo.

La Tabla 7 muestra las capacidades de unión de Ca de los terpolímeros IA-AA-AMPS. Aunque las capacidades de unión de Ca de los terpolímeros son menores que los copolímeros IA-AA a pH 11,5, estos polímeros tienen una precipitación muy reducida después de la quelación con Ca. La muestra 19 tiene mejor capacidad de unión al Ca que otros terpolímeros y copolímeros IA-AA a pH 8,5.

25

Muestra	Unión a Ca, mg de CaCO <sub>3</sub> /g de polímero		
	pH 11,5	pH 9,5	pH 8,5
1	464,0	350,3	228,3
CL1	287,0	155,9	180,5
CL2	282,7	176,4	161,8
CL6	392,9	NA	NA

Muestra	Unión a Ca, mg de CaCO <sub>3</sub> /g de polímero		
	pH 11,5	pH 9,5	pH 8,5
Muestra comparativa II	320,3	NA	NA
5	670,6	178,5	NA
7	500,4	407,0	231,6
8	558,6	400,3	171,6
11	614,8	NA	NA
12	557,0	314,2	248,4

La capacidad de unión de Ca<sup>2+</sup> a pH 10,5 para copolímeros de ácido itacónico parcialmente esterificados se resumen a continuación en la tabla. Todos los copolímeros de la invención a pH 10,5 tienen capacidades superiores de unión al Ca en comparación con los polímeros comerciales PAA (CL1 y CL2). Las muestras de copolímero 1 a 16 mostraron un rendimiento igual o mejor en comparación con los copolímeros comerciales CL11 y CL12.

30

ID de muestra	mg de CaCO <sub>3</sub> /g de polímero a pH 10,5
CL11	206,77
CL12	255,22
CL1	176,82
CL6	309,64
CL2	149,34
29	263,39
30	297,13
31	340,92
32	312,77
33	272,46
34	280,84
35	351,92
36	288,48
37	297,2
38	227,69
39	241,24
40	233,53
41	271,66
42	289,4
43	265,1
44	266,9
45	189,05

Tabla 6 Quelantes comerciales

Muestra	Unión a Ca, mg de CaCO <sub>3</sub> /g de polímero		
	pH 11,5	pH 9,5	pH 8,5
STPP	479,5	387,4	274,5
CL7	284,8	NA	NA
CL8	228,1	NA	NA
Ácido cítrico	NA	127,28	NA
EDTA	NA	249,05	NA

Tabla 7

Muestra	pH 11,5	pH 8,5
19	368,2	252,9
20	315,9	NA
21	265,9	198,7
22	258,8	155,2

Ejemplo 4 - Formulaciones para lavavajillas automático:

5

4A Gel detergente líquido para lavavajillas automáticos

Las formulaciones D1-D6 enumeradas en las Tablas 8 y 9 son varias formulaciones de detergente líquido para lavavajillas automáticos. La Tabla 8 contiene formulaciones con blanqueador. La Tabla 9 contiene formulaciones con enzimas. Estas formulaciones se preparan mediante el siguiente proceso general:

10

- 1) Agregar agua a un tanque de mezcla
- 2) Tamizar en polímero Carbopol 676 mientras se mezcla hasta hidratarse
- 3) Agregar el quelante comparativo o inventivo mientras se mezcla
- 4) Agregar solución de NaOH mientras se mezcla
- 5) Agregar carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, sulfato de sodio, citrato de sodio, propilenglicol y silicato de sodio mientras se mezcla
- 6) Agregar hipoclorito de sodio si es necesario
- 7) Premezclar solución de CaCl<sub>2</sub> con enzimas y agregar la premezcla al tanque mientras se mezcla, donde se

15

emplean enzimas

8) Post dosificar el sistema de blanqueo correspondiente y enzima(s) y diversos. A continuación, mezclar rápidamente para garantizar la distribución correcta de los ingredientes.

- 5 Las formulaciones de líquido para lavavajillas automáticos (ADL) en la Tabla 8 se preparan usando 2,0 - 5,0 % en peso de los polímeros activos o adyuvantes de referencia y el 1 % en peso de cloro.

Tabla 8

Producto químico	Función	D1	D2	D3	D4*	D5	D6
Tipo de quelante		Muestra 7	Muestra 8	CL6	CL3+CL9	Muestra 8+CL9	Muestra 19
Activos quelantes totales, % en peso		5	3,5	3,5	3,5	2,5	2
Muestra 7 (43,1 %)	Adyuvante de polímero	11,6	0	0	0	0	0
Muestra 8 (43,5 %)	Adyuvante de polímero	0	8,06	0	0	2,87	0
CL6	Adyuvante de polímero	0	0	4,12	0	0	0
CL3 (50 %)	Adyuvante de polímero	0	0	0	3,5	0	0
Muestra 19 (50 %)	Adyuvante de polímero	0	0	0	0	0	4,0
CL9 (50 %)	Polímero anti formación de película	0	0	0	3,5	2,5	0
Polímero Carbopol 676	Modificador reológico	1	1	1	1	1	1
Hidróxido de sodio (50 %)	Neutralizador	8	7,5	4,5	8	8	7,5
Carbonato de sodio (260 denso)	Adyuvante	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
Silicato de sodio (RU)	Adyuvante	20	20	20	20	20	20
Chemoxide LO	Tensioactivo	0	0	0	0	0	0
Hipoclorito de sodio (9,63 %)	Desinfectante	10,4	10,38	10	10,4	10,4	10,38
Total (c.s. agua)		100	100	100	100	100	100

\*La formulación se separó en 48 h, sin embargo, se utilizó en las pruebas de rendimiento al mezclar bien antes de cada ciclo

10

Tabla 9

Ejemplos	D7	D8
Agua	53,6	53,6
Carbopol 676	1	
Muestra 7		12
Muestra 8	12	
NaOH al 50 %	0,4	0,4
Trietanolamina	12	12
Sulfato de sodio	8	8
Citrato de sodio	5	5
Propilenglicol	5	5
Solución de CaCl <sub>2</sub> (0,1 %)	0,5	0,5

Amilasa <sup>1</sup>	1,5	1,5
Proteasa <sup>1</sup>	0,5	0,5
Diversos	0,5	0,5

1 Las amilasas adecuadas se pueden comprar en Novozymes, por ejemplo, amilasa vendida con el nombre comercial Stainzyme Plus® o de Genencor, vendida bajo el nombre comercial Powerase®.

Prueba de lavavajillas con ADL (líquido lavavajillas automático) - Condiciones de los EE. UU.

15

Las ADL que contienen copolímeros se seleccionan para probar la capacidad de evitar manchas y formación de película en artículos de vidrio y plástico durante el lavado a máquina en 300 ppm de agua. La prueba se realiza de acuerdo con el "CMSA Detergents Test Methods Compendium" Tercera edición, 1995; ASTM D3556-85 (2009) "Standard Test Method for Deposition on Glassware during Mechanical Dishwashing", tal como se describe a continuación.

Aparato: Vasos de vidrio transparente sin decorar (4), Vasos de plástico transparente sin decorar (4), Platos de comida, 10 pulgadas (25,4 cm) de diámetro (6), Platos, 7 pulgadas (17,8 cm) de diámetro (4), Cuchillos (6), Tenedores (6), Cucharas (6), Leche en polvo sin grasa, Margarina, Lavavajillas automático, Escala de laboratorio (sensibilidad 0,1 gramos), Ácido cítrico, Solución de cloruro de calcio. Todos los artículos se limpian bien y se aseguran de que estén libres de manchas antes de comenzar una nueva prueba.

Procedimiento: El suelo está compuesto del 80 % de margarina y el 20 % de leche en polvo. La margarina se calienta hasta líquido (no más de 100 °F (37,7 °C)). La leche en polvo se tamiza lentamente en la margarina derretida y se mezcla bien. Se distribuyen 5 gramos de suciedad en cada uno de los 6 platos de comida untando con los dedos o una espátula. En la rejilla inferior del lavavajillas, 6 platos sucios y los 4 cuencos están distribuidos uniformemente. En el estante superior, los vasos se distribuyen de manera uniforme. Todos los artículos de plata se colocan en un estante de sujeción. La taza del lavavajillas principal se llena con 60 gramos de detergente y la taza de prelavado se llena con 18 gramos de detergente. El lavavajillas comienza a funcionar en ciclo normal con agua caliente (52 °Celsius). Después de completar el lavado, los vasos de vidrio y plástico se quitan con guantes y se revisan en una caja de luz especialmente fabricada para detectar manchas y películas. Un sistema determinado por el método califica los vasos para manchas y películas:

Clasificación*	Manchado	Formación de películas
1	Sin manchas	Ninguna
2	Manchas aleatorias	Apenas perceptible
3	Aproximadamente 1/4 de superficie cubierta	Ligera
4	Aproximadamente 1/2 de superficie cubierta	Moderada
5	Virtualmente completamente cubierto	Pesada

\* Tomado de CSMA Detergents Division Test method Compendium - Tercera edición- 1995 - págs. 1-6. La prueba se repite 5 veces con cada ADL utilizando el mismo conjunto de artículos. Una calificación más baja indica un mejor rendimiento en un atributo particular.

La Tabla 10 muestra las clasificaciones de manchado y formación de película en los vasos de vidrio después del quinto ciclo de lavado en 300 ppm de agua dura.

Formulación de ADL	Quelante	Concentración de quelante en ADL, %	Vidrio		Plástico	
			Manchado	Formación de películas	Manchado	Formación de películas
			Lavado 5	Lavado 5	Lavado 5	Lavado 5
D1	Muestra 7	5	2	1	2	1
D2	Muestra 8	3,5	2,1	2	2,1	2
D3	CL6	3,5	2,75	2,5	2,75	2,5
D4*	CL3+CL9	3,5	1,5	5	NA	NA
D5*	Muestra 8+CL9	2,5	1	3,5	NA	NA
D6*	Muestra 19			3,5	NA	NA

\*probado con 45 ml de detergente total en el lavado principal y sin prelavado

La Tabla 10 muestra que el rendimiento del autolavado de la formulación de gel de cloro (D5) con una combinación de Muestra 8/CL9 al 2,5 % es mejor que el gel (D4) con combinación de CL3+CL9 al 3,5 % en plástico y vidrio. El rendimiento del gel con 2 % de la Muestra 19 es significativamente mejor que el gel D4 con una combinación de CL3+CL9 al 3,5 % en condiciones similares.

De las tablas anteriores, es evidente que el rendimiento de la formulación de ADL en pruebas de lavavajillas a 300 ppm se ve afectado por el tipo de quelante y el nivel de uso. El copolímero mejorado de la tecnología actual muestra un rendimiento significativamente mejor en vidrio y plástico en comparación con la muestra comparativa de CL6 en D3 a un nivel de uso del 3,5 %. El rendimiento sobre el vidrio es superior al plástico con manchas y formación de película apenas visibles después de 4 o 5 ciclos de lavado.

4B Detergente en polvo para lavavajillas automáticos

Las formulaciones D7-D12 enumeradas en la Tabla 11 son varias formulaciones de detergente en polvo para lavavajillas automáticos con o sin enzimas. Estas formulaciones se preparan mediante el siguiente proceso:

- 5 1) Agregar el carbonato de sodio y el sulfato de sodio en un granulador. Se usa un procesador de alimentos para estos ejemplos.
- 2) Agregar gradualmente el copolímero de IA-AA (Muestra 7 o Muestra 8) de la presente invención en el granulador seleccionado en condiciones de funcionamiento hasta alcanzar el tamaño de partícula deseado
- 3) Agregar polvo de silicato de sodio
- 10 4) Agregar SLF-18 y seguir con una mezcla rápida
- 5) Opcional secar y/o tamizar los gránulos
- 6) Post dosificar el sistema de blanqueo correspondiente y enzima(s) y diversos. A continuación, mezclar rápidamente para garantizar la distribución correcta de los ingredientes.

TABLA 11 (% en peso)

Muestras	D7	D8	D9	D10	D11	D12
Carbonato de sodio	55	49	51	55	53	53
Muestra 7		12		18	16	
Muestra 8	18		14			16
Silicato de sodio en polvo	7	7	7	1,5	5	5
SLF18	1,5	1,5	1,5		3	3
Percarbonato de sodio	15	15	15	11		
TAED	0,5	0,5	0,5	3,8		
Catalizador del blanqueo (activo al 1 %)	0,5		0,5	0,6		
CDB Clearon					5	5
CL11					2	2
Amilasa <sup>1</sup>	1,3	1,8	1,5	0,7		
Sulfato de sodio		12,7	8,5	9	15,5	15,5
Diversos	0,2	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5

- 15 1 Las amilasas adecuadas se pueden comprar en Novozymes, por ejemplo, amilasa vendida con el nombre comercial Stainzyme Plus® o de Genencor, vendida bajo el nombre comercial Powerase®.

#### 4C Detergente en pastillas líquido para lavavajillas automático

- 20 Las formulaciones D13-D16 que figuran en la Tabla 12 son varias formulaciones de detergente líquido para lavavajillas automáticos con o sin enzimas. Estas formulaciones se preparan mediante el siguiente proceso:

- 25 1) Mezclar dipropilenglicol, SLF-18, glicerina, óxido de amina hasta que sea homogéneo
- 2) Agregar el copolímero IA-AA de la presente invención mientras se mezcla
- 3) Tamizar polímero Carbopol 674 mientras se mezcla hasta hidratarse
- 4) Agregar trietanolamina mientras se mezcla
- 5) Agregar todos los ingredientes restantes y mezclar bien.
- 6) Llenar las bolsitas de PVA con 20 gramos de producto.

Tabla 12 (% en peso)

Muestra	D13	D14	D15	D16
Dipropilenglicol	34	34	32	30
SLF18	34	34	32	10
Glicerina	4	4	2	4
Óxido de amina		1		1
Muestra 7		12		20
Muestra 8	12		15	
Trietanolamina	12	12	15,5	21
Carbopol 674	0,5	0,5		0,5
CL11				1
Amilasa <sup>1</sup>	1,5	1,5	2,0	2,0
Proteasa <sup>1</sup>	0,5	0,5		
Sulfato de sodio				10
Diversos	0,5	0,5	0,5	0,5

- 30 <sup>1</sup> Las amilasas adecuadas se pueden comprar en Novozymes, por ejemplo, amilasa vendida con el nombre comercial Stainzyme Plus® o de Genencor, vendida bajo el nombre comercial Powerase®.

35 Se prepararon polvos para vajillas automáticos de dosis unitarias adicionales mezclando en seco los ingredientes mostrados en la tabla 13. Plurafac SLF 180, que es un líquido, se mezcló previamente con carbonato de sodio y sulfato de sodio. Cuando se usaron adyuvantes líquidos, la cantidad se calculó basada en el nivel activo deseado en la

formulación.

Tabla 13							
Ingrediente	Función	Número de polvo (n.º P1-P6 para el efecto del nivel de uso de la muestra 27b en el rendimiento) peso(g)					
		P1	P2	P3	P4	P5	P6
Citrato de sodio, conexión química	Adyuvante	3	3	3	6	6	6
Carbonato de sodio, denso 260, FMC	Tampón	3	3	3	3	3	3
Plurafac SLR 180, BASF	Tensioactivo no iónico	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Percarbonato de sodio, Auxiliar rico	Blanqueador	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
TAED, 90 %, Acros	Blanqueador	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
<b>Activador</b>							
Disilicato de sodio, Britesil H20, PQ	Inhibidor de la corrosión	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Savinase 6.0T, Novozymes	Enzima proteasa	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Termamyl 120T, Novozymes	Enzima amilasa	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Muestra 27b (93, 1 %)	Adyuvante de polímero	0,6	1,6	2,6	0,6	1,6	2,6
Sulfato de sodio, Mallinckrodt	Carga	9,2	8,2	7,2	6,2	5,2	4,2
<b>Total</b>		<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>

Prueba de rendimiento de lavavajillas automático (condiciones europeas):

Las formulaciones de dosis unitarias se probaron en lavavajillas de GE con 400 ppm de agua dura. La temperatura del agua suministrada al lavavajillas fue de 48-52 °C. La relación de iones calcio:magnesio fue 2:1 en el agua dura. El lavavajillas estaba lleno de vasos y tazas de plástico limpios. 6 platos, 4 cuencos y cubiertos (4 cucharas, 4 tenedores, 4 cuchillos).

- 1) Se tomaron 25 gramos del balasto de suciedad de IKW (DM-SBL de CFT) en un vidrio de reloj y se colocaron en la rejilla superior del lavavajillas.
- 2) Se colocó 1 dosis de detergente en el compartimento de detergente.
- 3) Se seleccionó el ciclo "Normal" con la opción "Secado caliente".
- 4) Después de cada lavado, se tomaron fotos de todas las tazas en una caja de luz y las tazas se clasificaron para el manchado y formación de película según el procedimiento establecido anteriormente para el líquido para lavavajillas automático.
- 5) Se utilizó el mismo lavavajillas para completar los 5 ciclos de lavado con una formulación.
- 6) Después de completar el lavado, se retiraron los vasos de vidrio y plástico con guantes y se revisaron en una caja de luz especialmente hecha para detectar manchas y película. Un sistema determinado por este método califica los vasos para manchas y película:

Clasificación*	Manchado	Formación de películas
1	Sin manchas	Ninguna
2	Manchas aleatorias	Apenas perceptible
3	Aproximadamente 1/4 de superficie cubierta	Ligera
4	Aproximadamente 1/2 de la superficie cubierta	Moderada
5	Virtualmente completamente cubierto	Pesada

\* Tomado de. CSMA Detergents Division Test method Compendium - Tercera edición - 1995 - pág. I-6, La prueba se repite 5 veces con cada dosis unitaria de lavavajillas automático utilizando el mismo conjunto de artículos. Los datos reportados en las tablas a continuación son la suma de los rangos de manchado y formación de película. Una calificación más baja indica un mejor rendimiento en un atributo particular.

La Tabla 14 tiene la suma de los rangos de manchado y formación de película de vidrio y plástico después de 5 lavados para formulaciones en polvo P1-P6 (dosis unitaria = 20 g).

ES 2 744 403 T3

Tabla 14. Resultados del rendimiento de vajillas automático después de 5 lavados para las formulaciones que se muestran en la tabla 19

Polvo	Citrato, % en peso	Muestra 27b, % en peso	Vidrio (clasificación de manchado + formación de película)	Plástico (clasificación de manchado + formación de película)
P1		3	5,583	7,5
P2	15 %	8	4,917	5
P3		13	3,834	5
P4		3		6,5
P5	30 %	8	4,583	5,875
P6		13	3,25	5,875

La Tabla 14 muestra que para el chasis de formulación de vajillas automático estándar que contiene 15 o 30 % de citrato de sodio, el rendimiento de manchado y formación de película mejora al aumentar la Muestra 27b del 3 al 13 %.

Tabla 15 15% de citrato, 3 % de polímero

Ingrediente	Función	P1	Comparación para P1 - ("CP1")
Citrato de sodio	Adyuvante	3	3
Carbonato de sodio, denso 260, FMC	Tampón	3	3
Plurafac SLR 180, BASF	Tensioactivo no iónico	0,6	0,6
Percarbonato de sodio, Aldrich	Blanqueador	2,4	2,4
TAED, 90 %, Acros	Activador del blanqueo	0,4	0,4
Disilicato de sodio, Britesil H20, PQ	Inhibidor de la corrosión	0,6	0,6
Savinase 6.0T, Novozymes	Enzima proteasa	0,1	0,1
Termamyl 120T, Novozymes	Enzima amilasa	0,1	0,1
CL4	Adyuvante de polímero	0	0,3
CL9	Polímero antiformación de película	0	0,3
Muestra 27b, (93,1 %)	Adyuvante de polímero	0,6	0
Sulfato de sodio, Mallinckrodt	Carga	9,2	9,2
Total		20	20

Tabla 16. 15% de citrato, 3 % de polímero

Polvo	Polímero adyuvante	Vidrio (Manchado + formación de película)	Plástico (Manchado + formación de película)
P1	Muestra 27b	5,583	7,5
CP1 (Ejemplo comparativo para el n.º 1)	CL4+CL9	5,92	8

## ES 2 744 403 T3

El rendimiento de la fórmula P1 con la muestra 27b como se muestra en las tablas 15 y 16 es mejor que la fórmula CP1 con CL4 (adyuvante de polímeros de acrilato) y CL9 (polímero anti-formación de película) para el manchado y formación de película en vidrio y plástico.

Tabla 17. 30 % de citrato, 13 % de polímero				
Ingrediente	Función	P6	Comparativo - CP6A	Comparativo - CP6B
Citrato de sodio	Adyuvante	6	6	6
Carbonato de sodio, denso 260, FMC	Tampón	3	3	3
Plurafac SLR 180, BASF	Tensioactivo no iónico	0,6	0,6	0,6
Percarbonato de sodio, Aldrich	Blanqueador	2,4	2,4	2,4
TAED, 90 %, Acros	Activador del blanqueo	0,4	0,4	0,4
Disilicato de sodio, Britesil H20, PQ	Inhibidor de la corrosión	0,6	0,6	0,6
Savinase 6.0T, Novozymes	Enzima proteasa	0,1	0,1	0,1
Termamyl 120T, Novozymes	Enzima amilasa	0,1	0,1	0,1
CL4	Adyuvante de polímero	0	1,3	0
CL9	Polímero anti-formación de película	0	1,3	0
Muestra 27b, (93,1 %)	Adyuvante de polímero	2,6	0	0
CL6	Adyuvante de polímero	0		2,6
Sulfato de sodio, Mallinckrodt	Carga	4,2	4,2	4,2
<b>Total</b>		<b>20</b>	<b>20</b>	<b>20</b>

5

Tabla 18. 30 % de citrato, 13 % de polímero			
Polvo	Polímero adyuvante	Vidrio (Manchado + formación de película)	Plástico (Manchado + formación de película)
P6	Muestra 27b	3,25	5,875
CP6A	CL4+CL9	5,25	5,25
CP6B	CL6	6,5	6,5

Según las formulaciones y los datos de las tablas 17 y 18, P6 tiene un mejor rendimiento para la formación de película y manchado en vidrio; y para el manchado en plástico en comparación con CP6A que contiene CL4+CL9 al nivel del 13 %. También tiene un mejor rendimiento en comparación con la formulación comparativa CP6B que contiene CL6.

10

La Tabla 19 muestra las formulaciones comparativas CP3a a CP3e que contienen 13 % de adyuvantes comparativos y 0,3 % de CL13. CL13 se incorporó como un agente antirredeposición polimérico. Las formulaciones fueron ejemplos comparativos para P3, que es una formulación con 13 % de muestra 27B y 15 % de citrato.

Tabla 19. Ejemplos de formulación comparativa que contiene adyuvantes competitivos para probar el rendimiento del lavavajillas.

Ingrediente/peso, g	Función	P3	Ejemplos comparativos para CP3a a CP3e
Adyuvante		Muestra 27B	Material comparativo
Citrato de sodio	Adyuvante	3	3
Cantidad de quelante	Adyuvante polimérico	2,6	2,6
CL13	Polímero antifilmación de película	0	0,06
Carbonato de sodio, denso 260, FMC	Tampón	3	3
Plurafac SLF 180, BASF	Tensioactivo no iónico	0,6	0,6
Percarbonato de sodio, Aldrich	Blanqueador	2,4	2,4
TAED, 90 %, Acros	Activador del blanqueo	0,4	0,4
Disilicato de sodio, Britesil H20, PQ	Inhibidor de la corrosión	0,6	0,6
Savinase 6.0T, Novozymes	Enzima proteasa	0,1	0,1
Termamyl 120T, Novozymes	Enzima amilasa	0,1	0,1
Sulfato de sodio, Mallinckrodt	Carga	7,2	7,14
Total		20 g	20 g

Tabla 20. Resultados de manchado y formación de película en vidrio y plástico después de 5 lavados en la prueba de rendimiento del lavavajillas automático utilizando las formulaciones de la Tabla 19. (Ejemplos comparativos para P3)

	Tecnología		Adyuvantes comparativos			
	P3	CP3a	CP3b	CP3c	CP3d	CP3e
Adyuvante	27b	CL5	CL6	CL14	EDDS	CL13
Vidrio (Manchado + formación de película)	3,834	7	6	5,42	5,75	7,33
Plástico (Manchado + formación de película)	5	9,5	9,5	9	9	8,25

5 Las tablas 19 y 20 muestran que la formulación de P3 con 13 % de muestra 27B es superior en rendimiento de lavavajillas automático en comparación con los adyuvantes comparativos CP3a a CP3e. Se espera que la adición del polímero antirredeposición CL13 pueda mejorar el rendimiento en lavavajillas. Pero la combinación de adyuvantes con CL13 no mostró mejoría con respecto a una formulación similar que contiene solo la Muestra 27B como adyuvante multifuncional.

Ingrediente/peso, g	Función	Muestra 45 - ("P7")	CL6 ("CP7")
Citrato de sodio	Adyuvante	3	3
Polímero quelante	Adyuvante de polímero	2,6 (Muestra 45)	2,6 (CL6)
CL13	Polímero antifilmación de película	0	0,06
Carbonato de sodio, denso 260, FMC	Tampón	3	3
Plurafac SLR 180, BASF	Tensioactivo no iónico	0,6	0,6
Percarbonato de sodio, Aldrich	Blanqueador	2,4	2,4
TAED, 90 %, Acros	Activador del blanqueo	0,4	0,4
Disilicato de sodio, Britesil H20, PQ	Inhibidor de la corrosión	0,6	0,6
Savinase 6.0T, Novozymes	Enzima proteasa	0,1	0,1
Termamyl 120T, Novozymes	Enzima amilasa	0,1	0,1
Sulfato de sodio, Mallinckrodt		7,2	7,14
Total	Carga	20 g	20 g

Evaluación comparativa competitiva	P7 (Muestra 45)	CP7 (CL6)
Vidrio (Manchado + formación de película)	5,17	7
Plástico (Manchado + formación de película)	6,5	9,5

Las tablas 21 y 22 muestran que la formulación de lavavajillas automático en polvo con la Muestra 45 proporciona un mejor rendimiento de manchado y formación de película en vidrio en comparación con una fórmula con CL6 disponible comercialmente.

Las formulaciones en la tabla 23 se prepararon mezclando en seco los ingredientes. Las soluciones de adyuvante de polímero disponibles comercialmente se secaron por pulverización para crear un polvo fino del polímero para su incorporación a la fórmula.

Ingrediente/% en peso	P8	P9	P10	P11	P12	CP8
Citrato de sodio, conexión química	30	30	30	30	30	30
CL7	0	0	3	0	0	0
Carbonato de sodio, denso 260, FMC	15	15	15	15	15	15
Plurafac SLF 180, BASF	5	5	5	3	3	5
Percarbonato de sodio, Aldrich	12	12	12	12	12	12
TAED, 90 %, Acros	2	2	2	2	2	2
Disilicato de sodio, Britesil H20, PQ	3	3	3	3	3	3
Savinase 6.0T, Novozymes	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Termamyl 120T, Novozymes	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Muestra 27b	8	0	0	8	20	0
Muestra 27a	0	8	8	0	0	0
CL10	0	0	0	0	0	8
Dequest 2016D	1	1	1	0	0	1
Sulfato de sodio, Mallinckrodt	23	23	20	26	14	23
Total, % en peso	100	100	100	100	100	100

Las formulaciones en polvo P8-P12 de lavavajillas automático son ejemplos de formulaciones de alto rendimiento para las condiciones de lavavajillas europeas. P8 y P9 fueron formulaciones con polímeros de la invención y citrato con 5 % de tensioactivo no iónico. P10 era una formulación que contenía el polímero de la invención en combinación con citrato y CL7. P11 es un ejemplo que contiene el polímero y el citrato de la invención con un nivel reducido de tensioactivo no iónico y sin fosfonato. P12 contiene polímero de la invención (muestra 27b) a un nivel de uso del 20 % y no tiene fosfonato. CP8 es un ejemplo comparativo para P8, con CL10. Estos ejemplos y los resultados en la Tabla 24 ayudan a demostrar las diversas combinaciones de ingredientes comúnmente utilizados con el polímero de la invención para lograr un mejor rendimiento de limpieza en varios sustratos en pruebas de formación de película multicíclicas.

Se realizaron pruebas de formación de película multicíclicas en cada prototipo utilizando 20 g de dosis unitaria por ciclo de lavavajillas. El método estándar Fresenius 2009, versión 01, se utilizó para probar los prototipos en la máquina continua Miele. La dureza del agua fue de 21° d y la temperatura fue de 65 °C. 50 g de un balasto de suciedad congelado estándar compuesto por salsa de tomate, salsa de mostaza almidón de patata, ácido benzoico, yema de huevo, margarina, leche y agua se usó en cada lavado. La máquina estaba cargada de vasos, platos de melamina y de vidrio y cubiertos de acero inoxidable. Cada prototipo se evaluó en una prueba de ciclo de lavado de 30 y la formación de película se evaluó en vasos, cubiertos y platos después de cada 10, 20 y 30 ciclos de lavado utilizando la escala de calificación de 8 puntos, donde 8 indica que no hay formación de película y 1 indica una formación de película muy fuerte.

Tabla 24 muestra los resultados promedio de formación de película después de 10, 20 y 30 ciclos de lavado.

Prototipo	Vidrio			Placa de melamina			Placa de vidrio			Cubiertos de acero inoxidable		
	lavado 10	lavado 20	lavado 30	lavado 10	lavado 20	lavado 30	lavado 10	lavado 20	lavado 30	lavado 10	lavado 20	lavado 30
P8	5	4,7	4	6	6	6	5	4	4	6	5	5
P9	4,1	3,4	3,1	8	7	5	6	5	3	7	5	5
P10	4,5	4,2	3,4	7	6	4	5	5	4	5	4	3
P11	4,8	4,3	3	6	5	2	6	5	2	6	4,5	3,5
P12	4,4	3,9	3,6	6	5	3	5	4	4	5	4,5	4,5
CP8	4,6	3,7	3,4	7	6	5	4	3	3	6	5	4
*Finish <sup>(R)</sup> Powerball All-in-1 (España)	6	5,2	2	7	5	1	8	7	3	7	6	4
*Lidl W5 (Bélgica)	5,2	3	2	7	6	5	6	4	2	7	4	2

\* Productos terminados comerciales

Los resultados en la Tabla 24 muestran que las formulaciones prototipo funcionan mejor que los productos terminados comerciales después de 30 ciclos de lavado. Asimismo, P8 funciona mejor que CP8 después de 10, 20 y 30 ciclos de lavado en tazas y platos de vidrio.

Formulaciones de gel con enzimas

Se preparó un gel de lavavajillas automático que contenía enzimas usando la formulación de la Tabla 25.

Ingrediente	Función	% en peso
Agua inicial	Diluyente	59
Carbopol 690	Modificador reológico	1,5
Muestra 26	Adyuvante de polímero	6,84
NaOH a pH 8,5	Neutralizador/ajustador de pH	3,35
Citrato de sodio	Adyuvante	20
Silicato de sodio RU	Inhibidor de la corrosión	1
Ácido cítrico (50 %) a pH 8,5	Ajustador de pH	0,35
Glicerina	Hidrótropo	2
Plurafac SLR 180	Tensioactivo no iónico	2
Savinase Ultra	Enzima proteasa	1
Termamyl 330 L DX	Enzima amilasa	1
Agua	Diluyente	c.s. 100
Total		100

El gel con enzimas de la tabla 25 se probó en 400 ppm de agua dura usando balasto de suciedad de IKW. El rango de manchado y formación de película después de 5 ciclos de lavado se muestra en la tabla 26 (un número menor es mejor).

Tabla 26: Rendimiento de manchado y formación de película en vidrio y plástico después de 5 ciclos de lavado.		
	E1	Producto de enzima con CL8
Vidrio (Manchado + formación de película)	4,83	7,5
Plástico (Manchado + formación de película)	5	7,5

La Tabla 26 muestra el rendimiento de lavavajillas automático de E1 de la tabla 25 en comparación con un producto de lavavajillas enzimático similar que contiene CL8.

5

Formulación de lavavajillas automático en polvo para una eliminación eficaz de las manchas de té

Los polvos para lavavajillas automático de dosis unitaria se prepararon mezclando en seco los ingredientes mostrados en la tabla 27. Plurafac SLF 180, que es un líquido, se mezcló previamente con carbonato de sodio y sulfato de sodio.

10

Tabla 27.				
Ingredientes	P14	P15	CP14	CP15
	Peso, g	Peso, g	Peso, g	Peso, g
Citrato de sodio	6	6	5,4	5,4
CL7	0	0	1,6	1,6
Carbonato de sodio, denso 260, FMC	3	3	3	3
Plurafac SLF 180, BASF	1	1	1	1
Percarbonato de sodio, Aldrich	2,4	2,4	2,4	2,4
MnOx Clariant	0,11	0	0,11	0
MnTACN, Clariant	0	0,0075	0	0,0075
Disilicato de sodio, Britesil H20, PQ	0,6	0,6	0,6	0,6
Savinase 6.0T, Novozymes	0,1	0,1	0,1	0,1
Termamyl 120T, Novozymes	0,1	0,1	0,1	0,1
Muestra 27b	1,6	1,6	0	0
CL9	0	0	0,6	0,6
Dequest 2016D	0,2	0,2	0,2	0,2
Sulfato de sodio, Mallinckrodt	4,6	4,6	4,6	4,6
Total, g	20	20	20	20

Método de eliminación de manchas de té: Para esta prueba se utilizaron paneles de té previamente teñidos (DM-11 del Center for Testmaterials (CFT, Países Bajos)). Las formulaciones de dosis unitarias se probaron en lavavajillas de GE con 400 ppm de agua dura. La temperatura del agua suministrada al lavavajillas es de 48-52 °C. La relación de iones calcio:magnesio fue 2:1 en el agua dura. El lavavajillas estaba cargado de tazas limpias de vidrio y plástico, 6 platos, 4 cuencos y cubiertos (4 cucharas, 4 tenedores y 4 cuchillos)

15

- 1) Los valores de L\*, a\*, b\* de los paneles de té se midieron antes de usar un colorímetro Hunter.
- 2) Se colocó 1 panel manchado de té en la rejilla superior del lavavajillas.
- 3) Se tomaron 25 gramos del balasto de suciedad de IKW (DM-SBL de CFT) en un vidrio de reloj y se colocaron en la rejilla superior del lavavajillas.
- 4) Se colocó 1 dosis de detergente en el compartimento de detergente.
- 5) Se seleccionó el ciclo "Normal" con la opción "Secado con calor" y se inició el lavavajillas.
- 6) Después del lavado, los valores L\*, a\*, b\* se midieron usando el colorímetro Hunter.
- 7) Cada formulación se probó 3 veces usando las etapas anteriores con un nuevo panel manchado de té cada vez.

20

25

La eliminación de manchas del índice para cada panel se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$RI = \sqrt{(L_i - L_f)^2 + (a_i - a_f)^2 + (b_i - b_f)^2}$$

30

donde RI = índice de eliminación de manchas de té y subíndices i y f indican lecturas L\*, a\*, b\* iniciales y finales del colorímetro Hunter. La Tabla 34 muestra la eliminación promedio de manchas de cada formulación.

Tabla 28

Formulación	Índice promedio de eliminación de manchas	Desviación estándar
P14	12,7985	0,9249
P15	18,9306	0,9963
CP14	9,63079	0,7557
CP15	17,5926	0,6402

5 Las tablas 27 y 28 muestran que el uso de catalizador del blanqueo a base de Mn con percarbonato de sodio en la formulación elimina eficazmente la mancha de té de los paneles en el lavavajillas. La eliminación de manchas de té de las formulaciones con MnOx (P14, CP14) y MnTACN (P15 y CP15) indica que la eliminación de manchas es mejor cuando la Muestra 27b está presente en la formulación como adyuvante contra el adyuvante CL7.

10 Cuidado del color en el lavavajillas:

Es deseable que el uso prolongado de detergente para lavavajillas no deteriore ni dañe los coloridos diseños de las tazas de vidrio. Algunos adyuvantes pueden causar la desaparición o manchado de los colores, que pueden volverse evidentes después de un uso continuo durante 50, 100 o 200 ciclos de lavado de la vajilla. La propiedad de cuidado del color del polímero inventivo y CL7 como material comparativo se determinó usando el siguiente método:

- 1.) Se preparó una solución al 1 % del quelante en agua desionizada. Se usaron la muestra 27b y polvo de CL7.
- 2.) 2 tazas de vidrio idénticas con exactamente el mismo diseño de franjas de color rojo, amarillo, naranja y verde se limpian con agua y jabón suave. Las tazas eran de 5 pulgadas (12,7 cm) de alto.
- 3.) Cada taza se remojó en 1 litro de solución quelante en un vaso de precipitados. Los vasos de precipitados se colocaron en un horno a 45 °C durante 5 días. Estas condiciones estaban destinadas a acelerar los efectos dañinos del adyuvante/quelante.
- 4.) Después de 5 días, se retiraron las tazas de cada solución, se enjuagaron con agua y se analizaron visualmente y por microscopía óptica. El fino recubrimiento polimérico se desprendió de las rayas de color y se analizó usando microscopía electrónica de barrido (SEM) y por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).

25 La Tabla 29 resume el análisis visual y microscópico de las superficies de las tazas de vidrio empapadas en solución acuosa de CL7 y el copolímero de la invención 27b después de 5 días a 45 °C.

Tabla 29		
Análisis	1 % de solución quelante	
	Muestra 27b	CL7 (comparativo)
Aspecto visual	Franjas con colores vivos	Franjas con numerosos hoyos/manchas
Microscopía óptica	Revestimiento polimérico sobre franjas de colores intactas	Revestimiento polimérico sobre franjas de colores desadheridas
SEM/EDS	Muy pocas manchas de pigmentos en la película	Gran área de pigmentos en la película. Metales detectados por EDS:
		Franja roja-selenio, Cadmio,
		Franja verde-cobalto, Níquel, Zinc
		Franja amarilla-selenio, Cadmio,
*EDS analizó también una porción de película que no cubría la franja pigmentada como referencia y se encontró que estaba limpia sin ningún pigmento o metal en esa película.		

30 La microscopía y el análisis elemental confirman la capacidad de corrosión del color de CL7 al interactuar con pigmentos y/o metales en los pigmentos. El copolímero inventivo 27b tiene un color significativamente más suave que puede traducirse en la durabilidad de los diseños de color después de un uso prolongado en el lavavajillas.

Ejemplo 5 - Limpiador de superficies duras

Limpiador de superficies duras: Los copolímeros mejorados de la presente invención pueden usarse como un agente quelante en un limpiador de superficies duras como se muestra en la Tabla 30. La formulación se prepara mediante el siguiente proceso.

En agua desionizada, el polímero Novethix L-10 se agrega y se mezcla bien. Se agrega el polímero de la muestra 7 y la formulación se neutraliza a pH 8-8,5 usando trietanolamina. Los tensioactivos y el resto de los ingredientes se agregan mientras se mezclan.

Tabla 30. Fórmula limpiadora multipropósito

Nombre químico	Peso	Función
Agua Desionizada	93,00	Diluyente
Polímero Novethix L-10 (30 %) (Fuente: Lubrizold Advanced Materials, Inc.)	0,50	Modificador reológico
Trietanolamina	0,95	Amina neutralizante
Chemoxide CAW(30 %)	1,00	Tensioactivo
Tomadol 25-7	1,00	Tensioactivo
Etanol	3,00	Disolvente (Solubilizador)
Muestra 7	0,50	Agente quelante
Conservante	0,05	Película brillante

Ejemplo 6 - Detergentes para el lavado de la ropa

6A Composición del polvo base de detergente para el lavado de la ropa mediante secado por pulverización

Los ejemplos L1-L4 enumerados en la Tabla 31 son varias formulaciones de polvos de base de detergente para el lavado de la ropa. Los otros ingredientes, tales como enzimas, agentes blanqueadores, aroma, tinte y otros ingredientes menores pueden exponerse mezclándose con los polvos de base. Las suspensiones de estas formulaciones de base de polvo se prepararon mediante el siguiente proceso:

- 1) Agregar el agua copolímeros IA/AA de la presente invención, ácido alquilbenceno sulfónico y ácido graso de coco a un tanque de mezcla
- 2) Neutralizar el sistema con solución de NaOH
- 3) Agregar todos los ingredientes restantes mientras se mezcla hasta que estén homogéneos.
- 4) Bombear la suspensión a la torre de secado por pulverización para formar detergente en polvo. Para la operación del laboratorio, la suspensión del paso 3 se puso en una sartén no metálica y se sometió a microondas hasta que se secó; seguido por la molienda hasta el tamaño deseado. (Los polvos preparados por el proceso de laboratorio tienen una mayor densidad aparente que el polvo secado por pulverización. Pero es bueno para evaluar la detergencia)
- 5) Post dosificar otros ingredientes, tales como gránulo(s) enzimático(s), agentes blanqueadores, perfume, tinte u otros ingredientes beneficiosos. A continuación, mezclar rápidamente para garantizar la distribución correcta de los ingredientes.
- 6) El producto del Paso 5 puede procesarse adicionalmente para comprimirse en pastillas o empaquetarse en una bolsita de PVA.

Tabla 31

Ejemplos	L1	L2	L3	L4
Agua	34	34	25,2	26,7
Muestra 7		9		17
Muestra 8	9		17	
Ácido alquilbenceno sulfónico	15	15	8	8
NaOH al 50 %	4,5	4,5		
Carbonato de sodio	25	25	30	30
Sulfato de sodio	7	7	10	8
Silicato de sodio		2	p	2
Copolímero de acrilato/maleato			5	5
Ácido graso de coco				0,5
Diversos	0,5	0,5	0,5	0,5

6B Composición de base de polvo de detergente para el lavado de la ropa mediante aglomeración

Las formulaciones L5-L8 enumeradas en la Tabla 32 son varias formulaciones de detergentes en base de polvo para el lavado de la ropa. Los otros ingredientes, tales como enzimas, agentes blanqueadores, aroma, tinte y otros ingredientes menores pueden mezclarse posteriormente con las bases de polvo. Las suspensiones de estas formulaciones de base de polvo se prepararon mediante el siguiente proceso:

- 1) Agregar carbonato de sodio, sulfato de sodio a un procesador de alimentos: mezclando brevemente para la correcta distribución
- 2) Agregar el copolímero IA-AA de la presente invención, ácido alquilbenceno sulfónico, alcohol graso etoxilado y ácido graso de coco de uno en uno mientras se mezcla hasta el tamaño de partícula deseado
- 3) Agregar el polvo de silicato de sodio, polvo de copolímero de acrilato/maleato y diversos: mezclando brevemente hasta que quede homogéneo
- 4) Post dosificar otros ingredientes, tales como gránulo(s) enzimático(s), agentes blanqueadores, perfume, tinte u otros ingredientes beneficiosos. A continuación, mezclar rápidamente para garantizar la distribución correcta de los ingredientes.
- 5) El producto de la etapa 4 puede ser un proceso adicional para ser comprimido en pastillas o empaquetado en bolsitas de PVA.

Tabla 32

Muestras	L5	L6	L7	L8
Carbonato de sodio	66	66	68,5	69,5
Sulfato de sodio	5	5	4	4
Muestra 7		6		10
Muestra 8	6		11	
Ácido Alquilbenceno sulfónico	15	15	8	8
alcohol graso etoxilado			2	2
Ácido graso de coco				0,5
Silicato de sodio	2	2	2	2
CL11	3	3	4	3,5
Diversos	0,5	0,5	0,5	0,5

Prueba de detergencia para el lavado de la ropa: Las formulaciones en polvo para el lavado de la ropa que contienen copolímeros de la invención se seleccionan para probar la capacidad de limpieza, ya sea bajo diferentes condiciones de lavado o con productos de lavado de baja eficacia en agua con una dureza de 300 ppm utilizando un Tergotómetro. Las formulaciones de prueba se usaron para lavar "prendas de prueba" juntas previamente ensuciadas en condiciones estándar. Las telas ensuciadas se usaron para suministrar suciedad al sistema y también para medir la eficacia de limpieza de las formulaciones. Después del lavado, las prendas de prueba se enjuagaron, se secaron y se midió su reflectancia.

Formulaciones de ensayo

Tabla 33- Formulaciones de detergente en polvo

Producto químico	Función	L9	L10	L11
Biosoft S-101 <sup>5</sup>	Tensioactivo	10	10	10
Quelante	Adyuvante/Quelante	-	5	5
Carbonato sódico	Adyuvante/Base	90	85	85
Total		100	100	100

<sup>5</sup>De Stepan

Solución madre de agua dura - Preparar una solución madre de agua dura disolviendo 4,41 g de cloruro de calcio dihidratado (CaCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O) y 2,03 g de cloruro de magnesio hexahidratado (MgCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O) en agua desionizada hasta un volumen de 1 l. Esta solución contiene 4000 ppm de dureza (expresada como carbonato de calcio) con una relación molar Ca:Mg de 3:1. La solución de 300 ppm se prepara tomando 75 ml de la solución madre y diluyéndola con agua hasta 1 l.

Prendas de prueba: Las prendas de prueba ensuciadas (monitores de detergencia) eran STC EMPA 101, 3 pulg. (7,6 cm) X 4 pulg. (10,2 cm) Muestras de algodón ensuciadas con negro de humo y aceite de oliva. Se incluyeron tres prendas de prueba ensuciadas en cada recipiente de la prueba de lavado.

Procedimiento de lavado de prueba

- 1) Permitir que el baño del tergotómetro se equilibre a 88-90 °F (31,1-32,2 °C)
- 2) Agregar 1 l de agua de lavado de dureza de 300 ppm a cada recipiente y permitir que se equilibre a 88-90 °F (31,1-32,2 °C)
- 3) Agregar 10 g de detergente a cada recipiente y agitar durante 1 minuto
- 4) Agregar muestras medidas a cada recipiente
- 5) Lavar las muestras durante 10 minutos.
- 6) Volcar el agua de lavado y exprimir las muestras
- 7) Enjuagar el recipiente y con agua desionizada
- 8) Agregar 1 l de agua dura a 300 ppm a cada contenedor y permitir que se equilibre a 88-90 °F (31,1-32,2 °C)
- 9) Desplegar las muestras y colocarlas en el mismo recipiente que antes
- 10) Enjuagar 3 minutos
- 11) Exprimir las muestras, desplegar y dejar secar
- 12) Medir las muestras nuevamente cuando estén secas

Se miden los valores de reflectancia de las muestras (espectro completo con ultravioleta excluido) antes y después del lavado. Cada muestra se midió tres veces y luego se promedió.

Medición de evaluación de eliminación de suciedad particulada (Índice de eliminación de suciedad ("SRI" por sus siglas en inglés), de ASTM D3050-05): La evaluación para la eliminación de la suciedad particulada se realizó a partir de un solo lavado en agua tibia a 32,2 °C (90 °F). Se usó un medidor de reflexión Hunter para medir L, a y B. Estos valores se tomaron para calcular los valores del índice SRI utilizando la siguiente ecuación:

$$SRI = 100 - [(L_c - L_w)^2 + (a_c - a_w)^2 + (b_c - b_w)_2]^{1/2}$$

donde:

- L = reflectancia (blanco/negro)
- a = rojez/verdor,
- b = amarillamiento/azulado,
- c = tela sin manchar, y
- w = tela ensuciada.

La Tabla 34 muestra los valores de SRI después de completar el lavado de muestras de algodón ensuciadas EMPA 101. El mayor número de SRI indica que la formulación de detergente para el lavado de la ropa (L11) con el polímero de la invención (Muestra 7) es significativamente mejor que los detergentes comparativos L9 (sin quelante) y L10 (con STPP) para eliminar la suciedad en 300 ppm de agua dura.

Tabla 34

Formulación de LD	Quelante		dL*	da*	db*	SRI
L9	Control	no quelante	9,57	0,33	1,05	10,21
L10	STPP	Quelante estándar	10,36	0,30	1,04	9,95
L11	Muestra 7	70/30 ácido itacónico/ácido acrílico	12,29	0,16	0,52	12,30

6C - Formulación de suspensión para el lavado de la ropa

Las formulaciones de suspensión para el lavado de la ropa (LS por sus siglas en inglés) que contienen copolímeros de la invención se seleccionan para probar la capacidad multifuncional (auxiliar de procesamiento/quelante). La Tabla 35 resume la composición de la formulación de todas las suspensiones al 40 % de contenido de agua.

Procedimiento para hacer la suspensión: A la mezcla de tensioactivo y agua, se agregó polímero y se neutralizó con NaOH. Después de que el polímero se neutralizó por completo, se agregó carbonato sódico para evitar la formación de CO<sub>2</sub>. El resto de los ingredientes se agregaron y se mezclaron completamente, mientras la temperatura se mantuvo entre 40 °C y 50 °C, preferentemente a 45 °C. La viscosidad se midió mediante un reómetro TA-AR-G2 con placa paralela.

## ES 2 744 403 T3

Tabla 35 Resumen de composición de suspensiones al 40 % de contenido de agua							
Materia prima (% de sólidos)	Función	LS - control	LS 1	LS 2	LS 3	LS 4	LS 5
Agua (DI)	Disolvente	10	8,09	7,62	8,03	7,82	8,33
Dodecibencenosulfonato de sodio (40 %)	Tensioactivo	50	50	50	50	50	50
Muestra 5 (52,2 %)	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	1,91	0	0	0	0
Muestra 6 (42 %)	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	2,38	0	0	0
Muestra 19 (50,8 %)*	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	0	1,97	0	0
Muestra 8 (45,7 %)*	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	0	0	2,18	0
CL11 (92 %)	Quelante	0	0	0	0	0	1,67
Carbonato de sodio-Denso (carbonato sódico)	Quelante/Tampón	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Zeolita A (Valfor 100)	Quelante	10	10	10	10	10	10
Carbonato de sodio-Denso	Quelante/Tampón	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Sulfato de sodio	Carga	20	20	20	20	20	20
Total		100	100	100	100	100	100
Viscosidad a 25 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 3 (l/s)		92,22	66,43	49,58	63,34	46,51	129,5
Viscosidad a 40 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 3 (l/s)		36,58	34,02	19,09	35,5	22,26	40,24
Viscosidad a 50 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 3 (l/s)		13,7	22,53	11,02	25,98	14,56	21,14

\*Los lotes se volvieron a ejecutar y dieron como resultado diferentes % de sólidos de los citados en la preparación de la muestra

5 A partir de los datos anteriores, se observó que las muestras de polímero 6 y 8 reducen significativamente la viscosidad a 25 °C, 40 °C y 50 °C en comparación con la suspensión de control sin adición de polímero. Todos los copolímeros IA/AA de la presente tecnología (5, 6, 8 y 19) en la Tabla 35 dieron una viscosidad menor a 25 °C que la suspensión de control a temperatura ambiente, mientras que la suspensión LS5 con polímero CL11 dio una viscosidad mucho mayor que la suspensión de control sin polímero. Esto indica que los copolímeros IA/AA en esta invención pueden tener una ventaja en el manejo de la suspensión como auxiliar de procesamiento a una temperatura más baja.

10 La Tabla 36 resume la composición de la formulación y la viscosidad de todas las suspensiones analizadas a diferentes velocidades de cizalla a 50 °C.

Tabla 36 - Resumen de composición de suspensiones									
Materia prima	Función	LS - Control	LS 1	LS 2	LS 6	LS 7	LS 3	LS 8	LS 4
Agua (DI)	Disolvente	10	8,09	7,62	7,82	7,75	8,03	7,82	7,82
Dodecilsulfonato de sodio (40 %)	Tensioactivo	50	50	50	50	50	50	50	50
Muestra 5 (52,2 %)	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	1,91	0	0	0	0	0	0
Muestra 6 (42 %)	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	2,38	0	0	0	0	0
Muestra 7 (45,7 %)	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	0	2,18	0	0	0	0
Muestra 19a (44,3 %)*	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	0	0	2,25	0	0	0
Muestra 19a (50,8 %)*	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	0	0	0	1,97	0	0
Muestra 22 (45,8 %)	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	0	0	0	0	2,18	0
Muestra 8 (45,7 %)*	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	0	0	0	0	0	2,18
Carbonato de sodio-Denso	Quelante/Tampón	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Zeolita A (Valfor 100)	Quelante	10	10	10	10	10	10	10	10
Carbonato de sodio-Denso	Quelante/Tampón	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Sulfato de sodio	Carga	20	20	20	20	20	20	20	20
<b>Total</b>		<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
Viscosidad a 50 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 100 (l/s)		2,34	1,49	1,77	1,91	2	1,82	1,25	1,6
Viscosidad a 50 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 250 (l/s)		1,31	0,75	1,14	0,94	1,02	0,93	0,74	0,84
Viscosidad a 50 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s)		0,8	0,43	0,6716	0,5792	0,6034	0,5469	0,4872	0,5822

\*Los lotes se volvieron a ejecutar y dieron como resultado diferentes % de sólidos de los citados en la preparación de la muestra

5 Los datos de viscosidad en la tabla 36 muestran que las suspensiones con los copolímeros IA/AA (5-8, 19 y 22) tenían una viscosidad más baja a una velocidad de cizalla de 100 l/s, 250 l/s y 500 l/s a 50 °C que la suspensión de control sin polímero (LS control). La menor viscosidad de las suspensiones a diferentes velocidades de cizalla puede facilitar

el procesamiento de las suspensiones.

Resultados de la prueba de bucle

- 5 Para investigar el cambio de viscosidad y la estabilización de las suspensiones, se realizó una prueba de bucle con 2 ciclos completos a 60 °C utilizando los cilindros concéntricos cónicos a una velocidad de cizalla de 1 (l/s) a 500 (l/s) a 60 °C.

Tabla 37 Viscosidad de la suspensión medida con la prueba de bucle

Materia prima	Función	LS - Control 2	LS 9	LS10
Agua (DI)	Disolvente	5	2,82	3,39
Dodecibencenosulfonato de sodio (40 %)	Tensioactivo	50	50	50
Muestra 8 (45,9 %)*	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	2,18	0
CL12	Quelante	X	X	1,61
Carbonato de sodio-Denso	Quelante/Tampón	3,3	3,3	3,3
Zeolita A (Valfor 100)	Quelante	10	10	10
Carbonato de sodio-Denso	Quelante/Tampón	6,7	6,7	6,7
Sulfato de sodio	Carga	25	25	25
Total		100	100	100
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 1 a 500 l/s		0,46	0,36	1,33
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 500 a 1 l/s		0,44	0,35	1,26
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 1 a 500 l/s		1,09	0,29	1,15
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 500 a 1 l/s		1,13	0,29	1,19

10 \*Los lotes se volvieron a ejecutar y dieron como resultado diferentes % de sólidos de los citados en la preparación de la muestra

Los resultados en la tabla 37 muestran que la muestra de copolímero IA/AA 8 tenía una viscosidad más baja en comparación con CL12 en la prueba de bucle. La suspensión de control (sin polímero) tenía una viscosidad más alta y la viscosidad aumentó durante los ciclos, indicando un posible problema de inestabilidad de la suspensión.

15 Se prepararon suspensiones usando ácido alquilbenceno sulfónico (ácido alquilbenceno sulfónico lineal - "ácido LAS") para formar alquilbencenosulfonato de sodio in situ con solución acuosa de NaOH. A continuación, se muestran los resultados de las suspensiones preparadas a partir de ácidos LAS. El nivel de agua en las suspensiones estaba por debajo del 33 %.

20 Tabla 38 Viscosidad de la suspensión

Materia prima	Función	LS - Control 3	LS11	LS12	LS13	LS14	LS15
Agua (DI)	Disolvente	29,02	25,8	25,8	25,6	26,8	26,8
Hidróxido de sodio (50 %)	Neutralizador	5,43	6,43	6,43	6,43	6,02	6,43
Calsoft LAS-99 (97,3 %)	Tensioactivo Forma ácida	20,55	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6

(continuación)

Muestra 6 (42,0 %)	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	0	2,38	0	0
Muestra 19 (44,3 %)*	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	2,26	0	0	0	0
Muestra 19 (50,8 %)*	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	0	0	0	0
Muestra 8 (44,3 %)*	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	2,26	0	0	0
CL6	Quelante	X	X	X	X	X	1,18
CL2	Quelante	X	X	X	X	1,61	X
Carbonato de sodio-Denso	Quelante/Tampón	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Zeolita A (Valfor 100)	Quelante	10	10	10	10	10	10
Carbonato de sodio-Denso	Quelante/Tampón	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Sulfato de sodio	Carga	25	25	25	25	25	25
Total		100	100	100	100	100	100
H2O en suspensión		32,94	31,4	31,4	31,4	31,4	31,4
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) - de 1 a 500 l/s		0,61	0,68	0,36	0,59	1,42	0,92
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) - de 500 a 1 l/s		0,69	0,69	0,39	0,57	1,36	0,91
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) frente a 1 a 500 l/s		2,08	0,86	0,47	0,51	1,5	0,96
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) - de 500 a 1 l/s		2,12	0,91	0,53	0,52	1,52	1,02

\*Los lotes se volvieron a ejecutar y dieron como resultado diferentes % de sólidos de los citados en la preparación de la muestra

- 5 Los resultados en la tabla 38 muestran que las suspensiones con copolímeros IA/AA (Muestras 6, 8 y 19) mostraron una viscosidad mucho menor que la suspensión de control. Las suspensiones con copolímeros de la invención también tenían una viscosidad más baja en comparación con CL6 y CL2.

6d - Formulación de suspensión para el lavado de la ropa con polímero esterificado:

- 10 Las formulaciones de suspensión para el lavado de la ropa (LS por sus siglas en inglés) que contienen copolímeros de la invención se seleccionan para probar la capacidad multifuncional (auxiliar de procesamiento/quelante). La Tabla 39 resume la composición de la formulación de todas las suspensiones a <35 % de contenido de agua.
- 15 Procedimiento para producir la suspensión de ácido LAS: A la mezcla de agua y NaOH, se añadió polímero. Después de neutralizar el polímero, se añadió gradualmente ácido LAS para formar LAS detergente de sodio, seguido de la adición de carbonato sódico. El resto de los ingredientes se agregaron y se mezclaron completamente, mientras la temperatura se mantuvo entre 40 °C y 50 °C, preferentemente a 45 °C.

## ES 2 744 403 T3

### Resultados de la prueba de bucle

Para investigar el cambio de viscosidad y la estabilización de las suspensiones, se realizó una prueba de bucle con 2 ciclos completos a 60 °C utilizando los cilindros concéntricos cónicos de 1 a 500 l/s a 60 °C. dos ciclos.

5

Tabla 39 Viscosidad de la suspensión usando prueba de bucle		ELS1 (Control)	ELS 2	ELS 3	ELS 4	ELS 5	ELS 6	ELS 7
Materia prima								
Agua (DI)	Disolvente	29	25,8	25,8	25,8	26,8	26,8	28,4
Hidróxido de sodio (50 %)	Neutralizador	5,43	6,43	6,43	6,43	6,02	6,43	5,07
Calsoft LAS-99 (97,3 %)	Tensioactivo Forma ácida	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	15,4
Muestra 32 (44,6 %)	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	2,24	0	0	0	0	0
Muestra 34 (45,2 %)	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	2,21	0	0	0	0
Muestra 30 (45,5 %)	Quelante / auxiliar de procesamiento	0	0	0	2,2	0	0	0
CL6	Quelante	0	0	0	0	0	1,18	0
CL2	Quelante	0	0	0	0	1,61	0	0
CL11		0	0	0	0	0	0	1,09
Carbonato de sodio-Denso	Quelante/Tampón	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Zeolita A (Valfor 100)	Quelante	10	10	10	10	10	10	15
Carbonato de sodio-Denso	Quelante/Tampón	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Sulfato de sodio	Carga	25	25	25	25	25	25	25
Total		100	100	100	100	100	100	100
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) - de 1 a 500 l/s		0,61	0,82	0,78	0,73	1,42	0,92	0,85
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 500 a 1 l/s		0,69	0,83	0,81	0,76	1,36	0,91	0,91
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 1 a 500 l/s		2,08	1,17	1,19	1,34	1,5	0,96	1,22
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 500 a 1 l/s		2,12	1,23	1,31	1,46	1,52	1,02	1,27

Los resultados en la tabla 39 muestran que las muestras de polímero IA/AA parcialmente esterificadas 30, 32 y 34 tenían una viscosidad más baja en comparación con el control (sin polímero) en la prueba de bucle. La viscosidad de la suspensión de control (sin polímero) aumentó durante los ciclos, indicando un posible problema de inestabilidad de la suspensión. Las suspensiones con copolímeros de la invención también tenían una viscosidad más baja en comparación con CL2.

10

La Tabla 40 a continuación resume los datos de viscosidad de las suspensiones que tienen el 25 % de H<sub>2</sub>O.

Tabla 40A Viscosidad de suspensiones con 26,96 % de H <sub>2</sub> O					
ID de formulación	ELS00	ELS7	ELS8	ELS9	ELS10
Agua (DI)	24,52	22,3	22,4	22,26	22,29
Solución de hidróxido de sodio (50 %)	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07
Calsoft LAS-99 (97,3 %)	15,41	15,4	15,4	15,41	15,41
Muestra de control 1	0	2,26	0	0	0
Muestra 29	0	0	0	2,26	0
Muestra 33	0	0	0	0	2,23

ES 2 744 403 T3

(continuación)

CL1 (48,12 %)	0	0	2,08	0	0
Carbonato de sodio-Denso	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Zeolita A (Valfor 100)	20	20	20	20	20
Carbonato de sodio-Denso	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Sulfato de sodio	25	25	25	25	25
Total	100	100	100	100	100
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 1 a 500 l/s	1,5	0,78	0,77	0,086	0,61
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 500 a 1 l/s	1,45	0,77	0,73	0,077	0,68
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 1 a 500 l/s	1,1	0,75	0,75	0,232	0,86
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 500 a 1 l/s	1,12	0,73	0,72	0,221	0,89

Tabla 40B Viscosidad de suspensiones con 25 % de H2O

ID de formulación	ELS000	ELS11	ELS12	ELS13	ELS14	ELS15	ELS16
Agua (DI)	22,25	19,9	19,9	19,62	19,87	19,92	19,98
Solución de hidróxido de sodio (50 %)	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07
Muestra 31 (42,7 %)	0	2,35	0	0	0	0	0
Muestra 37 (42,52 %)	0	0	2,35	0	0	0	0
Muestra 36 (37,99 %)	0	0	0	2,63	0	0	0
Muestra 40 (44,1 %)	0	0	0	0	0	0	2,27
Muestra 42 (42,03 %)	0	0	0	0	2,38	0	0
Muestra 44 (43,0 %)	0	0	0	0	0	2,33	0

## ES 2 744 403 T3

(continuación)

Calsoft LAS-99 (97,3 %)	15,41	15,41	15,41	15,41	15,41	15,41	15,41
Carbonato de sodio-Denso	5,57	5,57	5,57	5,57	5,57	5,57	5,57
Zeolita A (Valfor 100)	20	20	20	20	20	20	20
Carbonato de sodio-Denso	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Sulfato de sodio	25	25	25	25	25	25	25
Total	100	100	100	100	100	100	100
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 1 a 500 l/s	1,01	1,13	0,87	0,37	0,552	0,127	0,947
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 500 a 1 l/s	1,73	1,13	0,96	0,36	0,56	0,144	0,82
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 1 a 500 l/s	1,66	1,44	1,21	0,32	0,664	0,658	1,248
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 500 a 1 l/s	1,69	1,47	1,24	0,28	0,675	0,642	1,3

5 Los resultados en las tablas 40A y 40B muestran que las muestras de copolímero IA/AA parcialmente esterificadas 31, 37, 38, 40, 42 y 44 tenían una viscosidad más baja en comparación con el control (ELS00 o ELS000 sin polímero). Las suspensiones con copolímeros de la invención también tenían una viscosidad menor o igual en comparación con CL1.

10 La Tabla 41 a continuación proporciona un resumen de las viscosidades de las suspensiones que tienen un contenido de agua inferior al 20 % de H<sub>2</sub>O.

ID de formulación	LS17	LS18
Agua (DI)	15,4	15,5
Solución de hidróxido de sodio (50 %)	5,34	5,34
Muestra 37 (37,99 %)	2,77	3,94
Calsoft LAS-99 (97,3 %)	16,2	16,2
Carbonato de sodio-Denso	5,86	5
Zeolita A (Valfor 100)	21,1	21,1
Carbonato de sodio-Denso	7,05	7
Sulfato de sodio	26,3	26
Total	100	100
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 1 a 500 l/s	1,81	1,4
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 500 a 1 l/s	1,8	1,38
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 1 a 500 l/s	2,21	1,44
Viscosidad a 60 °C (Pa.s) a una velocidad de cizalla de 500 (l/s) -de 500 a 1 l/s	2,49	1,46

Ejemplo 6d: Dispersión de Partículas Hidrófobas e Hidrófilas

5 La capacidad de dispersión se probó mediante el uso de partículas hidrófobas (negro de humo y partículas hidrófilas) de arcilla de caolín a temperatura ambiente. La dureza del agua es de 120 ppm como CaCO<sub>3</sub> y la concentración de polímero es de 10 ppm. A un frasco de vidrio, tanto la solución de polímero como el agua dura se agregaron y mezclaron para obtener la concentración correcta, y luego se agregó suciedad particulada. La mezcla se mezcló durante 5 minutos para formar la dispersión. Luego se midió la Transmisión (% de T) o Turbidez (NTU) de la dispersión durante un cierto período de tiempo. Cuanto más bajo es el % de T, mayor es la capacidad de dispersión. Con NTU, un valor NTU más alto indica una mayor capacidad de dispersión. Los resultados se muestran en la Tabla 42.

ID de muestra	% de T de dispersión de negro de humo		Turbidez (NTU) de dispersión de caolín	
	Inicial	5 min	Inicial	5 min
Muestra 32	29,4	65,9	1000	469
Muestra 37	31,8	58,4	NP	NP
CL6	32,6	67	628	270
CL4	52,7	72,6	816	146
CL1	6	58,2	1000	848
Sin polímero	39,3	60,3	850	330

10 La dureza del agua es de 120 ppm y la concentración de polímero es de 10 ppm.

15 Las muestras 32 y 37 mostraron mejor capacidad de dispersión de negro de humo que CL6 y CL4, y la muestra 32 mostró mejor capacidad de dispersión de arcilla de caolín que CL6 y CL4.

Ejemplo 6e: Antiincrustación

20 Como índice de antiincrustación, la inhibición del crecimiento de cristales de CaCO<sub>3</sub> se evaluó a temperatura ambiente midiendo la turbidez. La solución de polímero y la solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se mezclaron y luego se añadió agua dura para hacer que la solución final tuviera una dureza del agua de 300 ppm y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 0,15 %. La solución se mantuvo mezclada y la turbidez se controló a lo largo del tiempo. Cuanto menor es la turbidez (NTU), mayor es la eficacia de inhibición del crecimiento de cristales de CaCO<sub>3</sub>. Algunos resultados se enumeran en la tabla a continuación. Claramente, el copolímero inventivo mostró mejor inhibición de cristales de CaCO<sub>3</sub> que CL6 y CL5.

Polímero	Concentración, ppm	Turbidez (NTU) a los 35 min.
Muestra 37	2,5	1,5
Muestra 38	2,5	1,98
Muestra 42	2,5	0,8
CL6	30	93
CL5	2,5	13

25 se midió. Cuanto más bajo es el % de T, mayor es la capacidad de dispersión. Con NTU, un valor NTU más alto indica una mayor capacidad de dispersión. Los resultados se muestran en la Tabla 42.

Tabla 42 Estabilidad de dispersión a temperatura ambiente				
ID de muestra	% de T de dispersión de negro de humo		Turbidez (NTU) de dispersión de caolín	
	Inicial	5 min	Inicial	5 min
Muestra 32	29,4	65,9	1000	469
Muestra 37	31,8	58,4	NP	NP
CL6	32,6	67	628	270
CL4	52,7	72,6	816	146
CL1	6	58,2	1000	848
Sin polímero	39,3	60,3	850	330

La dureza del agua es de 120 ppm y la concentración de polímero es de 10 ppm.

5 Las muestras 32 y 37 mostraron mejor capacidad de dispersión de negro de humo que CL6 y CL4, y la muestra 32 mostró mejor capacidad de dispersión de arcilla de caolín que CL6 y CL4.

Ejemplo 6e: Antiincrustación

10 Como índice de antiincrustación, la inhibición del crecimiento de cristales de CaCO<sub>3</sub> se evaluó a temperatura ambiente midiendo la turbidez. La solución de polímero y la solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se mezclaron y luego se añadió agua dura para hacer que la solución final tuviera una dureza del agua de 300 ppm y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 0,15 %. La solución se mantuvo mezclada y la turbidez se controló a lo largo del tiempo. Cuanto menor es la turbidez (NTU), mayor es la eficacia de inhibición del crecimiento de cristales de CaCO<sub>3</sub>. Algunos resultados se enumeran en la tabla a continuación. Claramente, el polímero de la invención mostró mejor inhibición de cristales de CaCO<sub>3</sub> que CL6 y CL5.

15

Tabla 43 Antiincrustación (inhibición del crecimiento de cristales)		
Polímero	Concentración, ppm	Turbidez (NTU) a los 35 min.
Muestra 37	2,5	1,5
Muestra 38	2,5	1,98
Muestra 42	2,5	0,8
CL6	30	93
CL5	2,5	13

20 Cada uno de los documentos mencionados anteriormente se incorpora en el presente documento por referencia, incluyendo cualquier solicitud anterior, ya sean o no específicamente enumeradas anteriormente, de las que se reivindica la prioridad. La mención de cualquier documento no es una admisión de que dicho documento califica como estado de la técnica o constituye el conocimiento general del experto en cualquier jurisdicción. Excepto en los ejemplos, o donde se indique explícitamente otra cosa, todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono, y similares, deben entenderse como modificadas por la palabra "aproximadamente". Debe entenderse que la cantidad, el alcance y los límites de relación superior e inferior establecidos en el presente documento se pueden combinar independientemente. De manera similar, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con intervalos y cantidades para cualquier otro de los elementos. Tal como se usa en el presente documento, el término transicional "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene", o "caracterizado por", es inclusivo o abierto y no excluye elementos o etapas adicionales, no enumerados del método. Sin embargo, en cada cita de "que comprende" en el presente documento, se pretende que el término también abarque, como realizaciones alternativas, las frases "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", donde "que consiste en" excluye cualquier elemento o etapa que no se haya especificado y "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de elementos o etapas no citados adicionales que no afecten materialmente a las características básicas y novedosas de la composición o método en consideración.

30

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un copolímero de ácido itacónico que comprende unidades de monómero derivadas de ácido itacónico y unidades de comonómero derivadas de al menos uno de ácido acrílico, ácido metacrílico o sales, ésteres y anhídridos de los mismos, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS) o sales del mismo, y combinaciones del mismo, en donde dicho copolímero comprende menos del 0,5 % en moles, basado en el número de unidades de monómero en el copolímero, de impurezas de monómero de vinilo trisustituido, y en donde no más del 5 % en moles de los grupos de ácido carboxílico total de todos los monómeros están neutralizados, y además en donde el copolímero tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 100.000.
- 10 2. El copolímero de la reivindicación 1 que comprende más del 25 % en moles de monómeros derivados del ácido itacónico y menos del 75 % en moles del monómero derivado de al menos uno de ácido acrílico. ácido metacrílico o sales, ésteres y anhídridos de los mismos, AMPS o sales del mismo, y combinaciones del mismo.
- 15 3. El copolímero de cualquier reivindicación anterior que comprende unidades de monómero derivadas de ácido itacónico del 35 al 60 % en moles y unidades de monómero derivadas de ácido acrílico del 40 al 65 % en moles.
- 20 4. El copolímero de cualquier reivindicación anterior que comprende unidades de monómero derivadas de ácido itacónico del 60 al 70 % en moles y unidades de monómero derivadas de ácido acrílico del 30 al 40 % en moles.
- 25 5. El copolímero de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende unidades de monómero derivadas de ácido itacónico y ácido (met)acrílico del 90 al 99,9% en moles y unidades de monómero derivadas de AMPS del 0,1 al 10 % en moles.
- 30 6. El copolímero de cualquier reivindicación anterior, donde el copolímero está esterificado del 0,1 al 60 %.
- 35 7. Un proceso para preparar una solución de polímero del copolímero de ácido itacónico de cualquier reivindicación anterior que comprende: preparar en un medio acuoso una solución de monómero de ácido itacónico y al menos uno de los comonómeros mencionados en la reivindicación 1 y polimerizar a una temperatura de polimerización superior a 60 °C en presencia de un iniciador de polimerización del 0,01 al 5 % en moles, basado en la cantidad total de dichos monómeros. en donde la mezcla de reacción está libre de promotores metálicos y además comprende una etapa de preneutralización de dicha solución de monómero con menos del 5 % en moles de un neutralizador por grupo ácido total presente dentro de dicha solución de monómero.
- 40 8. Un proceso para preparar una solución de polímero del copolímero de ácido itacónico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende: preparar en un medio acuoso una solución de monómero de más del 25 % en moles de monómero de ácido itacónico con menos del 75 % en moles de una composición de comonómero que comprende ácido acrílico, AMPS o una mezcla de los mismos, en donde dicha composición de comonómero se añade a dicho monómero de ácido itacónico durante un período de 2 a 16 horas a una temperatura de polimerización mayor de 60 °C en presencia del 0,01 al 5 % en moles de iniciador de la polimerización, basado en la cantidad total de dichos monómeros. en donde la mezcla de reacción está libre de promotores metálicos, dicha composición de comonómero y al menos la mitad de dicho iniciador se agregan por separado y esencialmente de manera continua durante dicho período a dicho monómero de ácido itacónico en solución en dicho medio, y comprende además una etapa de preneutralización de dicha solución de monómero con menos del 5 % en moles de un neutralizador por grupo ácido total presente dentro de dicha solución de monómero.
- 45 9. Una formulación de polímero que comprende un copolímero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 50 10. La formulación de polímero de la reivindicación 9 que comprende menos del 0,5 % p/p de monómero sin reaccionar basado en el peso total del copolímero presente en la solución.
- 55 11. La formulación de polímero de la reivindicación 9 o 10, caracterizada por un pH superior a 1,8.
- 60 12. Un detergente para lavavajilas, un detergente para el lavado de la ropa, un limpiador de superficies duras o una formulación cosméticamente aceptable que comprende la formulación de polímero de una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.
13. Un método para quelar iones metálicos a partir de una solución que comprende añadir a una solución que contiene iones metálicos, o susceptible de contener iones metálicos, un copolímero de ácido itacónico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

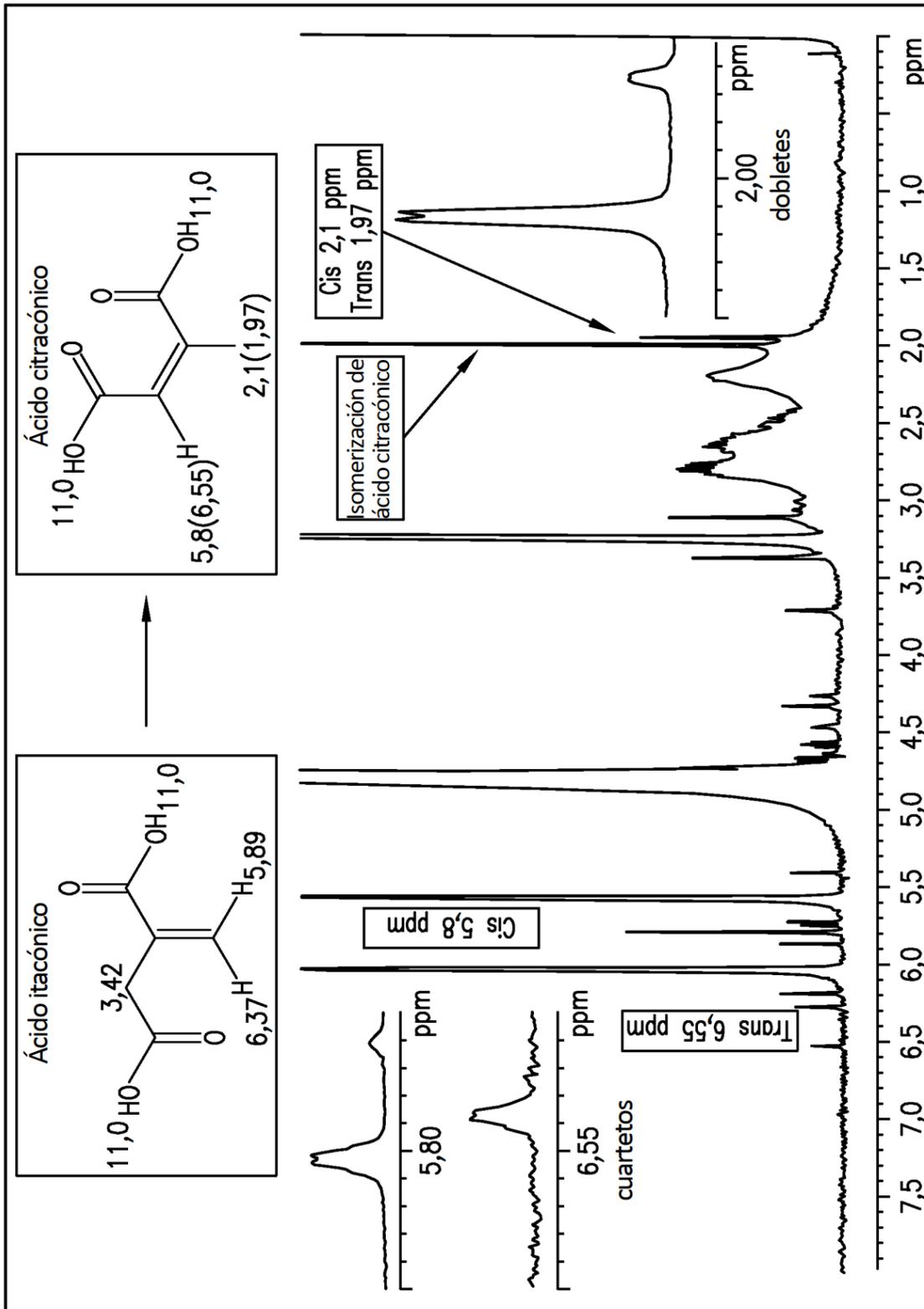


FIG-1

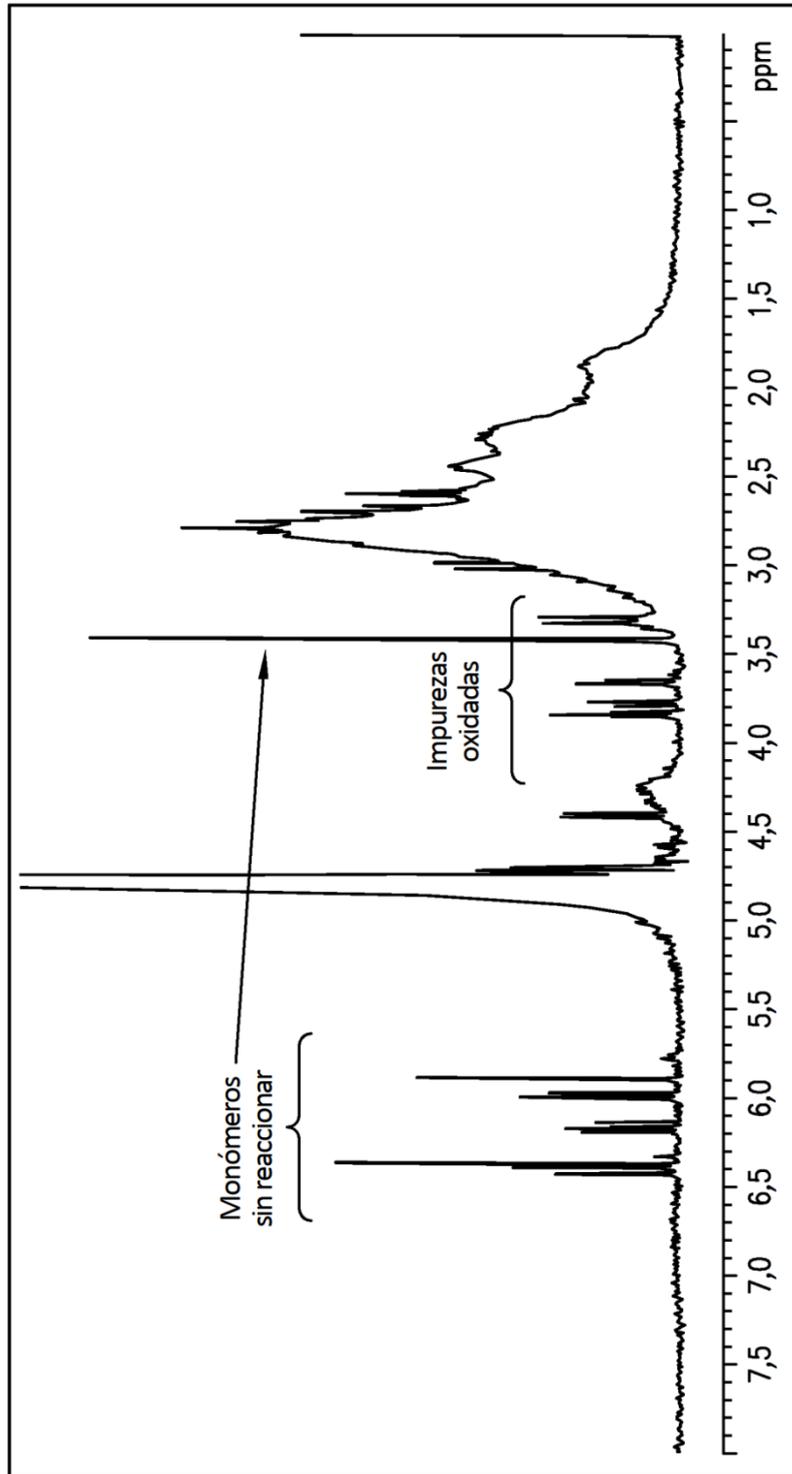
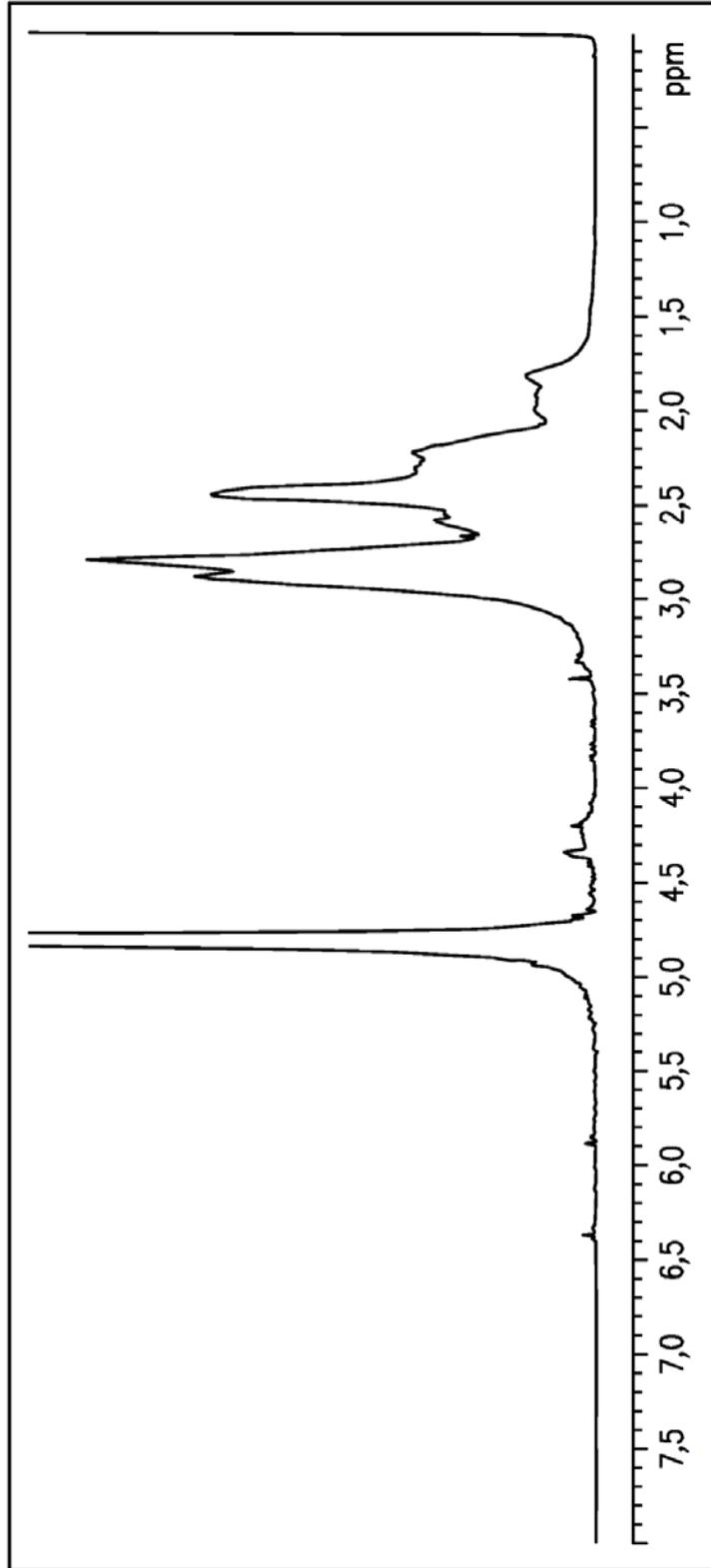


FIG-2



**FIG-3**