



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 319**

51 Int. Cl.:

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

C08F 265/02 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

C08F 267/02 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08848864 .8**

96 Fecha de presentación : **13.11.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2209823**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.07.2010**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de una dispersión espesante.**

30 Prioridad: **14.11.2007 EP 07120725**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Leyrer, Reinhold J. y**
Schmidt, Kati

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

ES 2 366 319 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de una dispersión espesante

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una dispersión espesante, es decir, una dispersión acuosa de un copolímero soluble en álcali, que es apropiado como espesante. La invención se refiere además a la dispersión espesante obtenible de este modo y a su empleo para la modificación de reología de masas extensibles de papel, pastas de impresión textil, medicamentos, agentes cosméticos, detergentes, agentes de limpieza o productos alimenticios.

10 "Soluble en álcali" significa que la adición de álcali a la dispersión conduce a la disolución o hinchamiento de las partículas de copolímero dispersadas y a un espesado y aumento de la viscosidad. Para obtener este efecto de espesado, los copolímeros contienen unidades incorporadas por polimerización de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica, además de unidades de monómeros hidrófobos.

15 Una forma especial de espesantes solubles en álcali son espesantes asociativos. Los espesantes asociativos disponen de grupos laterales hidrófobos o de tipo tensioactivo. Estos son aptos para interaccionar en un medio hidrófilo tanto consigo mismos, como también con otras sustancias hidrófobas, como micelas tensioactivas, pigmentos, partículas de agente aglutinante o cargas, y formar retículos no covalentes. Mediante el retículo asociativo resultante de ello se espesa o se gelifica el medio.

20 La EP-A 0 013 836 da a conocer copolímeros en emulsión que contienen (i) un 20 a un 69,5 % en peso de ácido (met)acrílico, (ii) un 0,5 a un 25 % en peso de un monómero de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}^0$, donde R representa H o CH_3 , n es al menos 2, y R^0 representa alquilo con 8 a 30 átomos de carbono, y (iii) al menos un 30 % en peso de un (met)acrilato de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Tras neutralización con álcali, los copolímeros sirven como espesante para pinturas, agentes de lavado y similares.

25 La WO 99/65958 describe espesantes solubles en álcali, que comprenden el producto de reacción de un ácido carboxílico insaturado, de un monómero con insaturación monoetilénica y de un macromonómero hidrófobo, alcoxilado. El monómero con insaturación monoetilénica comprende un grupo metilo; preferentemente se trata de un metacrilato. Estos polímeros serán solubles ya a pH 4,5 a 6,0, y por lo tanto serán apropiados para productos cosméticos.

30 La WO 2006/016035 se refiere al empleo de un polímero acrílico hidrosoluble como agente espesante en preparados acuosos pigmentados. El polímero acrílico está constituido por un monómero con insaturación etilénica con función carboxilo, un monómero no iónico con insaturación etilénica, y un monómero oxialquilado con insaturación etilénica, que está terminado con una cadena hidrófoba no aromática ramificada con 10 a 24 átomos de carbono.

35 Las dispersiones espesantes se obtienen típicamente mediante una polimerización por cargas (polimerización discontinua). La polimerización por cargas presenta la ventaja de proporcionar conversiones elevadas y pesos moleculares elevados de los copolímeros, que son deseables para una acción espesante óptima. El inconveniente de la polimerización por cargas consiste en una deficiente susceptibilidad de control del desarrollo de polimerización, que puede conducir a una reproducibilidad de carga a carga insuficiente. Además, la polimerización por cargas a escala industrial alberga también problemas de seguridad, ya que una gran cantidad de compuestos polimerizables, como se disponen en la polimerización por cargas, puede conducir a reacciones explosivas en el desarrollo inesperado de la polimerización.

40 La invención toma como base la tarea de suprimir los problemas aquí descritos.

Según la invención, el problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de una dispersión espesante acuosa constituida por una composición de monómeros, que comprende:

a) al menos un ácido carboxílico con insaturación etilénica, y

b) al menos un monómero hidrófobo con insaturación etilénica,

45 obteniéndose

(i) a partir de un 10 a un 80 % en peso, preferentemente un 40 a un 70 % en peso de composición de monómeros una emulsión previa polimerizada al menos parcialmente, y

(ii) añadiéndose la cantidad restante de composición de monómeros completamente a la emulsión previa polimerizada al menos parcialmente, e iniciándose una polimerización a través de radicales por medio de un sistema iniciador redox.

5 En el paso (i) se obtiene habitualmente la emulsión previa, polimerizada al menos parcialmente, en presencia de un iniciador activable por vía térmica, o de un iniciador redox. El empleo de un iniciador activable por vía térmica es preferente.

10 Iniciadores a través de radicales activables por vía térmica apropiados son sobre todo aquellos de tipo peroxi y azo. Entre estos cuentan, entre otros, peróxido de hidrógeno, ácido peracético, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dibenzoilo, hidroperóxido de benzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, 2,5-dimetil-2,5-bis(hidroperoxi)hexano, ácido perbenzoico, peroxipivalato de t-butilo, peracetato de t-butilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dicaprililo, peróxido de diestearoilo, peróxido de dibenzoilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de didecilo, peroxidicarbonato de dieicosilo, perbenzoatos de di-t-butilo, azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, persulfato amónico, persulfato potásico, persulfato sódico y perfosfato sódico.

15 Es conveniente el empleo de iniciadores a través de radicales activables por vía térmica, cuyas fracciones no transformadas en el paso (i) pueden servir como componente oxidante de un sistema iniciador redox para la iniciación de la polimerización en el paso (ii). Los persulfatos (peroxodisulfatos), en especial persulfato sódico, son óptimamente preferentes.

20 En la puesta en práctica de la polimerización en emulsión, el iniciador se emplea en cantidad suficiente para iniciar la reacción de polimerización. El iniciador se emplea habitualmente en una cantidad de aproximadamente un 0,01 a un 3 % en peso, referido al peso total de monómeros empleados. De modo preferente, la cantidad de iniciador asciende aproximadamente a un 0,05 hasta un 2 % en peso, y en especial a un 0,1 hasta un 1 % en peso, referido al peso total de monómeros empleados.

25 La polimerización en emulsión se efectúa habitualmente a 35 hasta 140°C. Se puede llevar a cabo tanto como proceso discontinuo, como también en forma de un procedimiento de alimentación. Es preferente el régimen de alimentación de monómeros, en el que se dispone al menos una parte de iniciador de polimerización, y en caso dado una parte de monómeros, se calienta a temperatura de polimerización, y a continuación se alimenta continuamente el resto de carga de polimerización, habitualmente a través de varias alimentaciones separadas, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o emulsionada, continua o gradualmente bajo mantenimiento de la polimerización. La alimentación de monómeros se efectúa preferentemente en forma de una emulsión de monómeros. Paralelamente a la alimentación de monómeros se puede añadir con dosificación iniciador de polimerización adicional.

30

En formas de ejecución preferentes, en el paso (i) se dispone la cantidad de iniciador total, es decir, paralelamente a la adición de monómeros no se efectúa otra dosificación de iniciador. Sorprendentemente se descubrió que este procedimiento conduce a transparencia especialmente elevada y rendimiento de espesado del espesante.

35 Por lo tanto, en una forma de ejecución preferente se dispone completamente el iniciador de polimerización radicalario, activable por vía térmica, y se alimenta la mezcla de monómeros, preferentemente en forma de una emulsión de monómeros. Antes de iniciar la alimentación de la mezcla de monómeros, se lleva el depósito a la temperatura de activado del iniciador de polimerización radicalario activable por vía térmica, o a una temperatura más elevada. Se considera temperatura de activado la temperatura a la que la mitad de iniciador es inactiva después de diez horas.

40

45 El grado de polimerización de la emulsión previa obtenida de este modo, polimerizada al menos parcialmente, asciende típicamente a más de un 80 %, en especial más de un 95 %, de modo especialmente preferente más de un 99 %. A la emulsión previa polimerizada al menos parcialmente se añade entonces completamente la cantidad restante de composición de monómeros, preferentemente en forma de una emulsión de monómeros, y se inicia una polimerización a través de radicales.

50 La polimerización se puede iniciar de diversas maneras. De este modo, se puede emplear un iniciador radicalario activable por vía térmica como los citados anteriormente. El iniciador activable por vía térmica no consumido procedente del paso (i) puede ser suficiente o contribuir a la iniciación. En el caso de empleo de un iniciador radicalario activable por vía térmica, la iniciación se efectúa, en caso dado, mediante calentamiento a temperatura de polimerización.

Según la invención se emplea un sistema iniciador redox para la iniciación de la polimerización en el paso (ii).

Un sistema iniciador redox comprende al menos un componente oxidante y al menos un componente reductor. Componentes oxidantes apropiados son, a modo de ejemplo, peróxidos y/o hidroperóxidos, como peróxido de

hidrógeno, peróxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de diisopropilfenilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo y peróxido de diacetilo. Es preferente peróxido de hidrógeno.

5 Componentes reductores apropiados son, a modo de ejemplo, sales de cerio, manganeso o hierro (II), sulfitos metálicos alcalinos, ácido ascórbico, aducto de bisulfito de acetona y/o una sal metálica alcalina de ácido hidroximetanosulfínico. Es preferente una combinación de sales de hierro (II) y ácido ascórbico.

10 En una forma de ejecución apropiada, en el paso (ii) se inicia la polimerización a través de radicales mediante adición de un componente reductor de un sistema iniciador redox. En este caso se ha añadido previamente un componente oxidante de un sistema iniciador redox. Alternativamente, también iniciador excedente procedente del paso (i) puede actuar como componente oxidante de un sistema iniciador redox. La adición del componente reductor se puede efectuar por diversas vías. El componente reductor se puede añadir, por ejemplo, de una vez o como alimentación continua distribuida durante un intervalo de tiempo.

15 En otra forma de ejecución apropiada, en el paso (ii) se inicia la polimerización a través de radicales mediante adición sensiblemente simultánea de un componente oxidante de un iniciador redox y un componente reductor de un iniciador redox. El iniciador, o bien los componentes del sistema iniciador redox, se emplean en cantidad suficiente para iniciar la reacción de polimerización.

En el paso (ii) puede ser conveniente dejar hinchar la emulsión previa, polimerizada al menos parcialmente, en presencia de la cantidad restante de composición de monómeros al menos una hora, por ejemplo 2 a 24 horas, antes de iniciar la polimerización a través de radicales.

20 En la mayor parte de los casos, en el paso (ii) se añade la cantidad restante de composición de monómeros en un intervalo de tiempo de menos de una hora a la emulsión previa polimerizada al menos parcialmente, y tras adición completa se inicia inmediatamente la polimerización a través de radicales.

25 La composición de monómeros contiene una fracción suficiente de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica, de modo que el copolímero obtenido es soluble en álcali. Por otra parte, la composición de monómeros contiene una fracción suficiente de monómeros hidrófobos con insaturación etilénica, de modo que el copolímero obtenido es sensiblemente insoluble en agua en el intervalo de pH ácido y neutro, y forma una dispersión de viscosidad relativamente reducida. El copolímero disuelto en el intervalo alcalino forma de modo preferente una disolución altamente transparente, en especial en presencia de agentes tensioactivos, a los que los componentes hidrófobos del espesante polímero disuelto conceden una compatibilidad elevada. Preferentemente, la composición de la mezcla de monómeros en el paso (i) y en el paso (ii) son idénticas. No obstante, las composiciones pueden ser también diferentes entre sí, modificándose relativamente las concentraciones de uno o varios monómeros en los pasos (i) y (ii), o empleándose determinados monómeros sólo en uno de los pasos (i) o (ii). En cualquier caso, la composición de monómero en el paso (i) y en el paso (ii) se establecen en cada caso de modo que tanto el polímero en emulsión previa, como también el copolímero acabado, son solubles en álcali, pero insolubles en el intervalo de pH ácido y neutro.

El monómero hidrófobo con insaturación etilénica es seleccionado preferentemente entre (met)acrilatos de alquilo con 1 a 9 átomos de carbono, dienos, compuestos aromáticos vinílicos, (met)acrilonitrilo, y mezclas de los mismos.

40 El resto alquilo en los (met)acrilatos de alquilo con 1 a 9 átomos de carbono puede ser lineal o ramificado. (Met)acrilatos de alquilo con 1 a 9 átomos de carbono apropiados son, a modo de ejemplo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de isononilo.

Dienos apropiados son preferentemente dienos conjugados con 4 a 8 átomos de carbono, como especialmente butadieno e isopreno.

Compuestos aromáticos vinílicos apropiados son estireno y metilestirenos.

45 En formas de ejecución preferentes, el monómero hidrófobo con insaturación etilénica comprende:

b1) al menos un metacrilato de alquilo con 1 a 2 átomos de carbono, y

b2) al menos un acrilato de alquilo con 2 a 9 átomos de carbono, en especial acrilato de alquilo con 2 a 4 átomos de carbono, ascendiendo la longitud de cadenas de alquilo promedio a través del número de grupos alquilo del acrilato de alquilo al menos a 2,1.

50 La proporción ponderal b1) : b2) asciende preferentemente a 2 : 1 hasta 1 : 15.

Metacrilatos de alquilo con 1 a 2 átomos de carbono apropiados son metacrilato de metilo y metacrilato de etilo, de los cuales es especialmente preferente metacrilato de metilo.

5 Acrilatos de alquilo con 2 a 9 átomos de carbono apropiados son acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de nonilo y acrilato de isononilo. El tipo y cantidad de acrilatos de alquilo con 2 a 4 átomos de carbono se seleccionan de modo que se ajuste una longitud de cadena de alquilo media determinada a través del número de grupos alquilo de las unidades acrilato de alquilo con 2 a 9 átomos de carbono. La longitud de cadenas de alquilo media asciende preferentemente al menos a 2,1, en especial 2,1 a 4,0. La longitud de cadena de alquilo media se calcula multiplicándose el número de carbonos de la cadena de alquilo más larga del resto alquilo (es decir, a modo de ejemplo 2 para etilo y 4 para n-butilo) por la fracción molar de acrilato de alquilo en la cantidad total de acrilatos de alquilo con 2 a 9 átomos de carbono, y se suman las cantidades aisladas.

15 El acrilato de alquilo con 2 a 9 átomos de carbono comprende preferentemente acrilato de n-butilo, en especial una mezcla de acrilato de n-butilo con acrilato de etilo. El copolímero contiene preferentemente un 5 a un 85 % en peso, referido al peso total de copolímero, de unidades incorporadas por polimerización de acrilato de n-butilo, siendo preferente un intervalo de más de un 10 % en peso a un 60 % en peso, y especialmente preferente un intervalo de un 15 % en peso a un 45 % en peso.

20 En formas de ejecución preferentes, la composición de monómeros comprende además al menos un monómero asociativo con insaturación etilénica. Monómeros asociativos presentan grupos laterales hidrófobos o de tipo tensioactivo, que son aptos para interactuar en un medio hidrófilo tanto consigo mismos, como también con otras sustancias hidrófobas, como micelas tensioactivas, pigmentos, partículas de aglutinante o cargas, y formar retículos no covalentes.

El monómero asociativo con insaturación etilénica es seleccionado, a modo de ejemplo, entre (met)acrilatos de alquilo con 10 a 30 átomos de carbono y monómeros tensioactivos con insaturación etilénica.

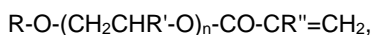
Monómeros tensioactivos no iónicos con insaturación etilénica, que son apropiados como monómero asociativo, son conocidos en sí. Se trata, por ejemplo, de

- 25 (a) productos de reacción que contienen grupos uretano de un isocianato con insaturación monoetilénica y agentes tensioactivos no iónicos,
- (b) ésteres de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica y agentes tensioactivos no iónicos,
- (c) éteres alílicos de agentes tensioactivos no iónicos.

30 Como agentes tensioactivos no iónicos son apropiados preferentemente alcoholes alcoxilados con 6 a 30 átomos de carbono, como alcoxilatos de alcohol graso o alcoxilatos de oxoalcohol. Por mol de alcohol se emplea al menos 2, por ejemplo 2 a 100, preferentemente 3 a 20 moles de al menos un óxido de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono. Diferentes unidades óxido de alquileo pueden estar dispuestas a modo de bloques, o presentarse distribuidas estadísticamente. Preferentemente se emplea como óxido de alquileo óxido de etileno y/u óxido de propileno.

35 Otra clase de agentes tensioactivos no iónicos apropiados son etoxilatos de alquilfenol con cadenas de alquilo con 6 a 14 átomos de carbono y 5 a 30 moles de unidades óxido de etileno.

En formas de ejecución preferentes, el monómero tensioactivo no iónico con insaturación etilénica presenta la fórmula general



donde R representa alquilo con 6 a 30 átomos de carbono, preferentemente alquilo con 8 a 22 átomos de carbono,

40 R' representa hidrógeno o metilo, preferentemente hidrógeno,

R'' representa hidrógeno o metilo, preferentemente metilo, y

n representa un número entero de 2 a 100, preferentemente 3 a 50.

45 Las unidades recurrentes entre paréntesis se derivan de óxido de etileno u óxido de propileno. El significado de R' en cada unidad recurrente es independiente de otras unidades recurrentes. Diferentes unidades óxido de alquileo se pueden presentar dispuestas a modo de bloques o distribuidas estadísticamente.

La composición de monómeros puede comprender además un monómero con poliinsaturación etilénica. Monómeros con poliinsaturación etilénica empleables son, por ejemplo, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, divinilbenceno y similares.

5 En el caso del ácido carboxílico con insaturación etilénica se trata en general de un ácido mono- o dicarboxílico con insaturación monoetilénica con 3 a 8 átomos de carbono. Ácidos carboxílicos con insaturación etilénica apropiados son seleccionados, por ejemplo, entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido maleico. De éstos es especialmente preferente ácido metacrílico.

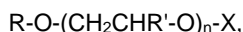
Típicamente, la composición de monómeros comprende:

- 10 a) un 10 a un 75 % en peso, preferentemente un 20 a un 50 % en peso de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica,
- b) un 5 a un 90 % en peso, preferentemente un 15 a un 80 % en peso de monómero hidrófobo con insaturación etilénica,
- c) un 0 a un 50 % en peso, preferentemente un 1 a un 10 % en peso de monómero asociativo con insaturación etilénica, y
- 15 d) un 0 a un 9 % en peso de monómero con poliinsaturación etilénica.

La obtención de la emulsión previa polimerizada al menos parcialmente, y/o la polimerización de la cantidad restante de composición de monómeros se efectúa generalmente en presencia de un emulsionante aniónico y/o no iónico.

20 Emulsionantes típicos son emulsionantes aniónicos, como por ejemplo laurilsulfato sódico, trideciletersulfatos sódicos, sulfosuccinato de dioctilo, sal sódica, y sales sódicas de polietersulfonatos de alquilarilo; y emulsionantes no iónicos, como por ejemplo alcoholes de alquilarilpoliéter y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno.

Emulsionantes preferentes presentan la fórmula general



donde R representa alquilo con 6 a 30 átomos de carbono,

R' representa hidrógeno o metilo,

25 X representa hidrógeno o SO₃M,

M representa hidrógeno o un metal alcalino, y

n representa un número entero de 2 a 100.

30 La dispersión de copolímeros se puede someter a un desodorizado químico. En el desodorizado químico, una vez concluida la verdadera polimerización en emulsión se añade iniciador adicional, por ejemplo un iniciador redox. Iniciadores redox apropiados para el desodorizado químico comprenden como componente oxidante, a modo de ejemplo, al menos un peróxido y/o hidroperóxido orgánico, como peróxido de hidrógeno, peróxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de diisopropilfenilo, peróxido de dibenzóilo, peróxido de dilauroilo y peróxido de diacetilo, y como componente reductor, a modo de ejemplo, sulfitos metálicos alcalinos, ácido ascórbico, aducto de bisulfito de acetona y/o una sal metálica alcalina de ácido hidroximetanosulfínico,

35 pudiéndose añadir como catalizador sales de hierro (II), preferentemente en forma complejada.

La dispersión de copolímeros presenta generalmente un contenido en producto sólido de un 25 a un 70 % en peso, en especial aproximadamente un 30 a un 50 % en peso.

40 En forma no neutralizada, la dispersión de copolímeros presenta una viscosidad relativamente reducida. Por lo tanto, ésta es fácilmente manejable, y se puede dosificar o trasegar sin problemas. Mediante neutralización, por ejemplo a un pH de más de 5, preferentemente más de 6, en especial 8 a 10, el copolímero se hace soluble, y la viscosidad del medio acuoso aumenta en gran medida. En este caso se neutraliza preferentemente más de un 50 % en moles de grupos ácidos en el espesante. Agentes de neutralización apropiados son, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido amónico, aminas, como trietilamina, trietanolamina, monoetanolamina, y otros materiales alcalinos.

Los espesantes según la invención son apropiados para la modificación reológica de masas extensibles de papel, pastas de impresión textil, medicamentos, agentes cosméticos, detergentes, agentes de lavado o productos alimenticios. Es especialmente preferente el empleo en detergentes y agentes de limpieza líquidos, en especial composiciones transparentes líquidas de detergentes o agentes de limpieza.

5 Además del espesante, los detergentes o agentes de limpieza líquidos contienen agente(s) tensioactivo(s), pudiéndose emplear agentes tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros. Desde el punto de vista técnico de aplicación son preferentes mezclas de agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos. El contenido en agente tensioactivo total del detergente o agente de lavado líquido asciende preferentemente a un 5 hasta un 60 % en peso, y de modo especialmente preferente a un 15 hasta un 40 % en peso, referido al detergente o agente de lavado líquido total.

15 Como agentes tensioactivos no iónicos se emplean preferentemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en especial primarios, preferentemente con 8 a 18 átomos de carbono, y una media de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal, o estar ramificado preferentemente con metilo en posición 2, o bien restos lineales y ramificados en mezcla, así como se presentan habitualmente en restos oxoalcohol. No obstante, en especial son preferentes etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo de alcohol de coco, palma, sebo o alcohol oleico, y una media de 2 a 8 EO por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, a modo de ejemplo, alcoholes con 12 a 14 átomos de carbono con 3 EO, 4 EO o 7 EO, alcoholes con 9 a 11 átomos de carbono con 7 EO, alcoholes con 13 a 15 átomos de carbono con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, alcoholes con 12 a 18 átomos de carbono con 3 EO, 5 EO o 7 EO, y mezclas de los mismos, como mezclas de alcohol con 12 a 14 átomos de carbono con 3 EO y alcohol con 12 a 14 átomos de carbono con 7 EO. Los grados de etoxilado indicados representan valores medios estadísticos, que pueden ser un número entero o fraccionario para un producto especial. Etoxilatos de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos limitada ("narrow range ethoxylates", NRE). Adicionalmente a estos agentes tensioactivos no iónicos se pueden emplear también alcoholes grasos con más de 12 OE. Son ejemplos a tal efecto alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. También son empleables agentes tensioactivos no iónicos, que contienen grupos OE y OP conjuntamente en la molécula. EN este caso se pueden emplear copolímeros en bloques con unidades en bloque de OE-OP, o bien unidades en bloque de OP-OE, pero también copolímeros de OE-OP-OE, o bien copolímeros de OP-OE-OP. Naturalmente, también son empleables agentes tensioactivos no iónicos mixtos alcoxilados, en los que las unidades de OE y OP no se presentan en bloques, sino que están distribuidas estadísticamente. Tales productos son obtenibles mediante acción simultánea de óxido de etileno y propileno sobre alcoholes grasos.

Además, también se pueden emplear como otros agentes tensioactivos no iónicos glicósidos de alquilo de la fórmula general (1)

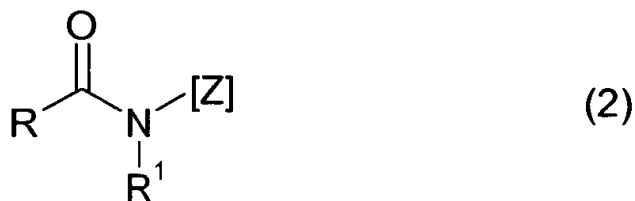


35 donde R representa un resto primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en especial un resto alifático ramificado con metilo en posición 2, con 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente 12 a 18 átomos de carbono, y G representa una unidad glicósido con 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente glucosa. El grado de oligomerización x, que indica la distribución de monoglicósidos y oligoglicósidos, es un número arbitrario entre 1 y 10; x se sitúa preferentemente en 1,2 a 1,4.

40 Otra clase de agentes tensioactivos no iónicos empleados preferentemente, que se emplean como único tensioactivo no iónico, o en combinación con otros agentes tensioactivos no iónicos, son ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados, o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en especial ésteres metílicos de ácidos grasos, como se describen, a modo de ejemplo, en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598, o que se obtienen preferentemente según el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-90/13533.

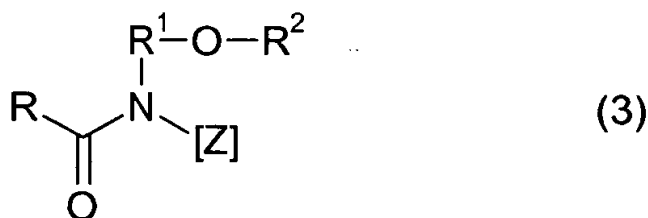
También pueden ser apropiados agentes tensioactivos no iónicos del tipo de óxidos de amina, a modo de ejemplo óxido de N-coco-alquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxietilamina, y de alcanolamidas de ácidos grasos. Preferentemente, la cantidad de estos agentes tensioactivos no iónicos no es mayor que la de alcoholes grasos etoxilados, en especial no asciende a más de la mitad de la misma.

50 Otros agentes tensioactivos apropiados son amidas de ácido polihidrograso de la fórmula (2)



5 donde RC(=O) representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R¹ representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono, y 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de ácido polihidroxi-graso se trata de sustancias conocidas, que se pueden obtener habitualmente mediante aminado reductivo de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina, y subsiguiente acilado con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de amidas de ácido polihidroxi-graso pertenecen también compuestos de la fórmula (3)



10 donde R representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R¹ representa un resto alqueno lineal, ramificado o cíclico con 2 a 8 átomos de carbono, o un resto arileno con 6 a 8 átomos de carbono, y R² representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico, o un resto arilo, o un resto oxi-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferentes restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o fenilo, y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena de alquilo está substituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados, de este resto. [Z] se obtiene preferentemente mediante aminación por reducción de un azúcar, a modo de ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos substituidos con alcoxi o N-ariloxi se pueden transformar entonces en las amidas de ácido polihidroxi-graso deseadas, a modo de ejemplo según la WO-A-95/07331, mediante reacción con ésteres metílicos de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador.

20 El contenido en agentes tensioactivos no iónicos asciende en los agentes de lavado o limpieza líquidos preferentemente a un 5 hasta un 30 % en peso, preferentemente a un 7 hasta un 20 % en peso, y en especial a un 9 hasta un 15 % en peso, referido respectivamente al agente total.

25 Como agentes tensioactivos aniónicos se emplean, a modo de ejemplo, aquellos del tipo de sulfonatos y sulfonatos. Como agentes tensioactivos de tipo sulfonato, en este caso entran en consideración preferentemente bencenosulfonatos de alquilo con 9 a 13 átomos de carbono, sulfonatos de olefina, es decir, mezclas de sulfonatos de alqueno e hidroxialcano, así como disulfonatos, como se obtienen, a modo de ejemplo, a partir de monoolefinas con 12 a 18 átomos de carbono con doble enlace terminal o interno, mediante sulfonado con trióxido de azufre gaseoso y subsiguiente hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonado. También son apropiados sulfonatos de alcano, que se obtienen a partir de alcanos con 12 a 18 átomos de carbono, a modo de ejemplo mediante sulfocloración o sulfooxidación con subsiguiente hidrólisis, o bien neutralización. Del mismo modo, también son apropiados ésteres de ácidos α-sulfograsos (sulfonatos de éster), por ejemplo los ésteres metílicos α-sulfonados de ácidos grasos de coco, palmiste o sebo hidrogenados.

30 Otros agentes tensioactivos apropiados son ésteres glicéricos de ácidos grasos sulfados. Se entiende por ésteres de glicerina de ácidos grasos los mono-, di- y triésteres, así como sus mezclas, como se obtienen en la obtención mediante esterificado de una monoglicerina con 1 a 3 moles de ácido graso, o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerina. Esteres glicéricos de ácidos grasos sulfados preferentes son en este caso los productos de sulfación de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, a modo de ejemplo de ácido caprónico, ácido caprílico, ácido caprínico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

5 Como sulfatos de alqu(en)ilo son preferentes las sales alcalinas, y en especial las sales sódicas de semisulfatos de alcoholes grasos con 12 a 18 átomos de carbono, a modo de ejemplo de alcohol graso de sebo, alcohol graso de sebo, alcohol láurico, mirístico, cetílico o esteárico, o de oxoalcoholes con 10 a 20 átomos de carbono, y aquellos
 10 semiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además son preferentes sulfatos de alqu(en)ilo de la citada longitud de cadena, que contienen un resto alquilo de cadena lineal sintético, obtenido sobre base petroquímica, que poseen un comportamiento de degradación análogo a los compuestos adecuados a base de materias primas químicas grasas. Desde el punto de vista técnico de lavado son preferentes los sulfatos de alquilo con 12 a 16 átomos de carbono y sulfatos de alquilo con 12 a 15 átomos de carbono, así como sulfatos de alquilo con 14 a 15 átomos de carbono. También son agentes tensioactivos aniónicos apropiados sulfatos de 2,3-alquilo, que se obtienen, a modo de ejemplo, según las solicitudes de patente US 3 234 258 o 5 075 041, y como productos comerciales de Shell Oil Company bajo el nombre DAN®.

15 También los monosulfatos de alcoholes etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, de cadena lineal o ramificados, con 7 a 21 átomos de carbono, como alcoholes con 9 a 11 átomos de carbono ramificados con 2-metilo, con una media de 3,5 moles de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos con 12 a 18 átomos de carbono con 1 a 4 OE. Debido a su elevado poder espumante, se emplean en agentes de limpieza sólo en cantidades relativamente reducidas, a modo de ejemplo en cantidades de un 1 a un 5 % en peso.

20 Otros agentes tensioactivos aniónicos apropiados son también las sales de ácido alquilsulfosuccínico, que se denominan también sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico, y los monoésteres y/o diésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos, y en especial alcoholes grasos etoxilados. Sulfosuccinatos preferentes contienen restos alcohol graso con 8 a 18 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Sulfosuccinatos especialmente preferentes contienen un resto alcohol graso, que se deriva de alcoholes grasos etoxilados. En este caso son especialmente preferentes a su vez sulfosuccinatos, cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con distribución de homólogos limitada. Del mismo modo, también es posible emplear ácido alqu(en)ilsuccínico, preferentemente con 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo, o sus sales.

25 Agentes tensioactivos aniónicos especialmente preferentes son jabones. Son apropiados jabones de ácido graso saturados e insaturados, como las sales de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúrico (hidrogenado) y ácido behénico, así como mezclas de jabones derivadas especialmente de ácidos grasos naturales, por ejemplo ácidos grasos de coco, palmiste, aceite de oliva o sebo.

30 Los agentes tensioactivos aniónicos, incluyendo los jabones, se pueden presentar en forma de sus sales sódicas, potásicas o amónicas, así como a modo de sales solubles de bases orgánicas, como mono-, di- o trietanolamina. Los agentes tensioactivos aniónicos se presentan preferentemente en forma de sus sales sódicas o potásicas, en especial en forma de sales sódicas.

35 El contenido de agentes de lavado o limpieza líquidos preferentes en agentes tensioactivos aniónicos asciende a un 2 hasta un 30 % en peso, preferentemente un 4 a un 25 % en peso, y en especial un 5 a un 22 % en peso, referido respectivamente al agente total. Es especialmente preferente que la cantidad de jabón de ácido graso ascienda al menos a un 2 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos a un 4 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 6 % en peso.

40 La viscosidad de agentes de lavado o limpieza líquidos se puede medir con métodos standard habituales (a modo de ejemplo viscosímetro de Brookfield LVT-II a 20 rpm y 20°C, husillo 3), y se sitúa preferentemente en el intervalo de 100 a 5000 mPas. Los agentes preferentes tienen viscosidades de 300 a 4000 mPas, siendo preferentes valores entre 1000 y 3000 mPas.

45 Adicionalmente a los espesantes y al/a los agente(s) tensioactivo(s), los agentes de lavado o limpieza líquidos pueden incluir otras sustancias de contenido, que mejoran adicionalmente las propiedades técnicas de aplicación y/o estéticas del agente de lavado o limpieza líquido. Por regla general, los agentes preferentes contienen adicionalmente al espesante y a los agentes tensioactivos una o varias sustancias del grupo de sustancias de esqueleto, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, enzimas, electrólitos, disolventes no acuosos, agentes de ajuste de pH, sustancias perfumantes, soportes de perfume, agentes fluorescentes, colorantes, inhibidores de espuma, hidrotropos, aceites de silicona, agentes anti-redeposición, aclaradores ópticos, inhibidores de agrisado, inhibidores de encogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores de transferencia de color, productos activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de corrosión, antiestáticos, agentes auxiliares de planchado, agentes de fobizado e impregnación, agentes de hinchamiento y antideslizantes, así como filtros UV.

50 Como sustancias de esqueleto, o bien adyuvantes, que pueden estar contenidos en los agentes de lavado o limpieza líquidos, se deben citar en especial silicatos, silicatos de aluminio (en especial zeolitas), así como, de modo especialmente preferente en agentes de lavado líquidos transparentes, carbonatos, sales de ácidos di- y policarboxílicos orgánicos, así como mezclas de estas sustancias.

Policarboxilatos de bajo peso molecular apropiados como adyuvantes orgánicos son, a modo de ejemplo:

ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos con 4 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo ácido succínico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclopentanotetracarboxílico, y ácidos alquil- y alquilensuccínicos con restos alquilo, o bien alquileo con 2 a 16 átomos de carbono;

- 5 ácidos hidroxicarboxílicos con 4 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido lactobiónico y ácido sacarosamono-, -di- y -tricarboxílico;

aminopolicarboxilatos, como por ejemplo ácido nitrilotriacético, ácido metilglicindiacético, ácido alanindiacético, ácido etilendiaminotetraacético y ácido serindiacético:

- 10 sales de ácidos fosfónicos, como por ejemplo ácido hidroxietanodifosfónico, tetra(metilenfosfonato) de etilendiamina y penta(metilenfosfato) de dietilentriamina.

Policarboxilatos oligómeros o polímeros apropiados como adyuvantes orgánicos son, a modo de ejemplo:

ácidos oligomaleicos, como se describen, a modo de ejemplo, en la EP-A 0 451 508 y la EP-A 0 396 303;

co- y terpolímeros de ácidos dicarboxílicos insaturados con 4 a 8 átomos de carbono, pudiendo estar contenidos como comonómeros de monómeros con insaturación monoetilénica monómeros

- 15 del grupo (i) en cantidades de hasta un 95 % en peso,

del grupo (ii) en cantidades de hasta un 60 % en peso,

del grupo (iii) en cantidades de hasta un 20 % en peso,

incorporados por polimerización.

- 20 En este caso, como ácidos dicarboxílicos insaturados con 4 a 8 átomos de carbono son apropiados, a modo de ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico. Es preferente ácido maleico.

El grupo (i) comprende ácidos monocarboxílicos con 3 a 8 átomos de carbono con insaturación monoetilénica, como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido vinilacético. Del grupo (i) se emplean preferentemente ácido acrílico y ácido metacrílico.

- 25 El grupo (ii) comprende olefinas con 2 a 22 átomos de carbono con insaturación monoetilénica, vinilalquileteres con grupos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, estireno, ésteres vinílicos de ácido carboxílico con 1 a 8 átomos de carbono, (met)acrilamida y vinilpirrolidona. Del grupo (ii) son preferentes olefinas con 2 a 6 átomos de carbono, vinilalquileteres con grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, acetato de vinilo y propionato de vinilo.

El grupo (iii) comprende ésteres (met)acrílicos de alcoholes con 1 a 8 átomos de carbono, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas, (met)acrilamidas de aminas con 1 a 8 átomos de carbono, N-vinilformamida y vinilimidazol.

- 30 Si los polímeros del grupo (ii) contienen ésteres vinílicos incorporados por polimerización, éstos se pueden presentar también parcial o completamente hidrogenados para dar unidades estructurales alcohol vinílico. Los co- y terpolímeros apropiados son conocidos, a modo de ejemplo, por la US 3 887 806, así como la SE-A 43 13 909.

Como copolímeros de ácidos dicarboxílicos son apropiados preferentemente como adyuvantes orgánicos:

- 35 copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico en proporción ponderal 10 : 90 a 95 : 5, de modo especialmente preferente aquellos en proporción ponderal 30 : 70 a 90 : 10 con pesos moleculares de 10000 a 150000;

- 40 terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y un éster vinílico de un ácido carboxílico con 1 a 3 átomos de carbono en proporción ponderal 10 (ácido maleico) : 90 (ácido acrílico + éster vinílico) hasta 95 (ácido maleico) : 10 (ácido acrílico + éster vinílico), pudiendo variar la proporción ponderal de ácido acrílico respecto a éster vinílico en el intervalo de 20 : 80 a 80 : 20, y de modo especialmente preferente terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y acetato de vinilo o propionato de vinilo en proporción ponderal 20 (ácido maleico) : 80 (ácido acrílico + éster vinílico) a 90 (ácido maleico) : 10 (ácido acrílico + éster vinílico), pudiendo variar la proporción ponderal de ácido acrílico respecto a éster vinílico en el intervalo de 30 : 70 a 70 : 30;

copolímeros de ácido maleico con olefinas con 2 a 8 átomos de carbono en proporción molar 40 : 60 a 80 : 20, siendo especialmente preferentes copolímeros de ácido maleico con etileno, propileno o isobutano en proporción molar 50 : 50.

5 Polímeros de injerto de ácidos carboxílicos insaturados sobre hidratos de carbono de bajo peso molecular o hidratos de carbono hidrogenados, véase la US 5 227 446, la DE-A 44 15 623, la DE-A 43 13 909, son igualmente apropiados como adyuvante orgánico.

10 En este caso, ácidos carboxílicos insaturados apropiados son, a modo de ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido vinilacético, así como mezclas de ácido acrílico y ácido maleico, que se injertan en cantidades de un 40 a un 95 % en peso, referido a los componentes a injertar.

Para la modificación se puede presentar adicionalmente hasta un 30 % en peso, referido a los componentes a injertar, de otros monómeros con insaturación monoetilénica incorporados por polimerización. Monómeros modificadores apropiados son los monómeros de los grupos (ii) y (iii) citados anteriormente.

15 Como base de injerto son apropiados polisacáridos degradados, como por ejemplo almidones degradados por vía ácida o enzimática, inulina o celulosa, polisacáridos reducidos degradados (hidrogenados o aminados por hidrogenación), como por ejemplo manita, sorbita, aminosorbita y glucamina, así como polialquilenglicoles con pesos moleculares hasta $M_w = 5000$, como por ejemplo polietilenglicoles, copolímeros en bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, o bien óxido de etileno/óxido de butileno, copolímeros estadísticos de óxido de etileno/óxido de propileno, o bien óxido de etileno/óxido de butileno, alcoholes alcoxilados mono- o polibásicos con 1 a 22 átomos de carbono, véase la US 4 746 456.

20

De este grupo se emplean preferentemente almidones injertados degradados, o bien degradados reducidos, y óxidos de polietileno injertados, empleándose un 20 a un 80 % en peso de monómeros, referido al componente de injerto en la polimerización por injerto. Para el injerto se emplea preferentemente una mezcla de ácido maleico y ácido acrílico en proporción ponderal de 90 : 10 a 10 : 90.

25 Ácidos poliglixílicos como adyuvantes orgánicos se describen, a modo de ejemplo, en la EP-B 0 001 004, la US 5 399 286, la DE-A 41 06 355 y la EP-A 0 656 914. Los grupos terminales de ácidos poliglixílicos pueden presentar diferentes estructuras.

Ácidos poliamidocarboxílicos y ácidos poliamidocarboxílicos modificados como adyuvantes orgánicos son conocidos, a modo de ejemplo, por la EP-A 0 454 126, la EP-B 0 511 037, la WO-A 94/01486 y la EP-A 0 581 452.

30 Preferentemente se emplea como adyuvante orgánico también ácido poliaspártico o cocondensados de ácido aspártico con otros aminoácidos, ácidos mono- o dicarboxílicos con 4 a 25 átomos de carbono y/o mono- o diaminas con 4 a 25 átomos de carbono. De modo especialmente preferente se emplean ácidos mono- o dicarboxílicos con 6 a 22 átomos de carbono, obtenidos en ácidos que contienen fósforo, o bien ácidos poliaspárticos modificados con mono- o diaminas con 6 a 22 átomos de carbono.

35 Productos de condensación de ácido cítrico con ácidos hidroxicarboxílicos o polihidroxicompuestos como adyuvantes orgánicos son conocidos, por ejemplo, por la WO-A 93/22362 y la WO-A 92/16493. Tales condensados que contienen grupos carboxilo tienen habitualmente pesos moleculares hasta 10000, preferentemente hasta 5000.

40 Entre los compuestos que sirven como agentes de blanqueo, que proporcionan H_2O_2 en agua, tienen especial significado el perborato sódico tetrahidrato y el perborato sódico monohidrato. Otros agentes de blanqueo útiles son, a modo de ejemplo, percarbonato sódico, peroxipirofosfatos, perhidratos de citrato, así como sales perácidas que proporcionan H_2O_2 , o perácidos, como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido diperacelaico, ftaloiminoperácido o diácido diperododecanoico.

45 Para conseguir una acción de blanqueo mejorada en el lavado a temperaturas de 60°C e inferiores, se pueden incorporar activadores de blanqueo en los agentes de lavado o limpieza. Como activadores de blanqueo se pueden emplear compuestos que proporcionan ácidos peroxocarboxílicos alifáticos bajo condiciones de perhidrólisis, preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono, en especial 2 a 4 átomos de carbono, y/o ácido perbenzoico, en caso dado substituido. Son apropiadas sustancias que portan grupos O- y/o N-acilo del citado número de átomos de C y/o en caso dado grupos benzoilo substituidos. Son preferentes alquilendiaminas poliacyladas, en especial tetraacetiletildiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en especial 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glicolurilos acilados, en especial tetraacetilglicolurilo (TAGU), N-acilimidias, en especial N-nonanoilsuccinimida (NOSI), sulfonatos de fenol acilados, en especial n-nonanoil o isononanoiloxibencenosulfonato (n-, o bien iso-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, en especial anhídrido de ácido ftálico, alcoholes acilados polivalentes, en especial triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano.

50

Adicionalmente a los activadores de blanqueo convencionales, o en su lugar, también se pueden incorporar los denominados catalizadores de blanqueo en los agentes de lavado o limpieza líquidos. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metal de transición, o bien complejos de metal de transición que intensifican la acción de blanqueo, como por ejemplo complejos salinos o complejos carbonílicos de Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípede nitrogenados, así como complejos amínicos de Co, Fe, Cu y Ru, son empleables como catalizadores de blanqueo.

Como enzimas entran en consideración en especial aquellas de las clases de hidrolasas, como de proteasas, esterases, lipasas, o bien enzimas de acción lipolítica, amilasas, celulasas, o bien otras glicosilhidrolasas y mezclas de los citados enzimas. Todas estas hidrolasas contribuyen a la eliminación de suciedades, como suciedades y manchas que contienen proteínas, grasas o almidón en el lavado. Celulasas y otras glicosilhidrolasas pueden contribuir además al mantenimiento de color y al aumento de la blancura del material textil mediante la eliminación de pilling y microfibrillas. Para el blanqueo, o bien para la inhibición de la transferencia de color se pueden emplear también oxirreductasas. Son especialmente apropiados productos activos enzimáticos obtenidos a partir de cepas bacterianas u hongos, como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens*. Preferentemente se emplean proteasas de tipo subtilisina, y en especial proteasas, que se obtienen a partir de *Bacillus lentus*. En este caso son de especial interés mezclas enzimáticas, a modo de ejemplo de proteasa y amilasa, o proteasa y lipasa, o bien enzimas de acción lipolítica, o proteasa y celulasa, o celulasa y lipasa, o bien enzimas de acción lipolítica, o de proteasa, amilasa y lipasa, o bien enzimas de acción lipolítica o proteasa, lipasa, o bien enzimas de acción lipolítica y celulasa, pero en especial mezclas que contienen proteasa y/o lipasa, o bien mezclas con enzimas de acción lipolítica. Son ejemplos de enzimas de acción lipolítica de tal naturaleza las conocidas cutinasas. También se han mostrado apropiadas en algunos casos peroxidadas u oxidadas. Entre las amilasas apropiadas cuentan en especial α -amilasas, iso-amilasas, pululaninas y pectinasas. Como celulasas se emplean preferentemente celobiohidrolasas, endoglucanasas y β -glucosidasas, que se llaman también celobiasas, o bien mezclas de las mismas. Ya que los diferentes tipos de celulasa se diferencian en sus actividades de CMCasa y avicelasa, mediante mezclas selectivas de celulasas se pueden ajustar las actividades deseadas.

Los enzimas pueden estar adsorbidos en sustancias soporte, para protegerlas frente a una descomposición prematura. La fracción en enzimas, mezclas enzimáticas o granulados enzimáticos puede ascender, a modo de ejemplo, aproximadamente a un 0,1 hasta un 5 % en peso, preferentemente un 0,12 a aproximadamente un 2,5 % en peso.

Como electrólitos del grupo de sales inorgánicas se puede emplear un gran número de las sales más diversas. Cationes preferentes son los metales alcalinos y alcalinotérreos, aniones preferentes son los halogenuros y sulfatos. Desde el punto de vista técnico de obtención es preferente el empleo de NaCl o MgCl₂ en los agentes. La fracción de electrólitos en los agentes asciende habitualmente a un 0,5 hasta un 5 % en peso.

Disolventes no acuosos, que se pueden emplear en los agentes de lavado o limpieza líquidos, proceden, a modo de ejemplo, del grupo de alcoholes mono- o polivalentes, alcanolaminas o éteres glicólicos, en tanto sean miscibles con agua en el intervalo de concentración indicado. Los disolventes son seleccionados preferentemente a partir de etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propano- o butanodiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, etilenglicolmetiléter, etilenglicoletiléter, etilenglicolpropiléter, etilenglicolmono-n-butiléter, dietilenglicol-metiléter, dietilenglicoletiléter, propilenglicolmetil-, -etil- o -propiléter, dipropilenglicolmonometil- o -etiléter, diisopropilenglicolmonometil- o -etiléter, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, i-butoxi-etoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, propilen-glicol-t-butiléter, así como mezclas de estos disolventes. Disolventes no acuosos se pueden emplear en agentes de lavado o limpieza líquidos en cantidades entre un 0,5 y un 15 % en peso, pero preferentemente por debajo de un 12 % en peso, y en especial por debajo de un 9 % en peso.

Para llevar el valor de pH de los agentes de lavado o limpieza líquidos al intervalo deseado, se puede indicar el empleo de agentes de ajuste de pH. En este caso son empleables todos los ácidos, o bien hidróxidos conocidos, en tanto no se prohíba su empleo por motivos técnicos de seguridad o ecológicos, o bien por motivos de protección del consumidor. Habitualmente, la cantidad de estos agentes de ajuste no sobrepasa un 7 % en peso de la formulación total.

Para mejorar el aspecto estético de los agentes de lavado o limpieza líquidos, éstos se pueden teñir con colorantes apropiados. Colorantes preferentes, cuya selección no ofrece ningún tipo de dificultad al especialista, poseen una elevada estabilidad al almacenaje e insensibilidad frente a las sustancias de contenido restantes de los agentes, y frente a luz, y no presentan una substantividad pronunciada frente a fibras textiles, para no teñir las mismas.

Como inhibidores de espuma que se pueden emplear en los agentes de la vado o limpieza líquidos, entran en consideración, a modo de ejemplo, jabones, parafinas o aceites de silicona, que se pueden aplicar, en caso dado, sobre materiales soporte.

- Agentes anti-redeposición apropiados, que se denominan también "soil repellents", son, a modo de ejemplo, éteres de celulosa no iónicos, como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa, con una fracción de grupos metoxi de un 15 a un 30 % en peso, y en grupos hidroxipropilo de un 1 a un 15 % en peso, referido respectivamente a los éteres de celulosa no iónicos. Polímeros disolventes de suciedad apropiados son, a modo de ejemplo, poliésteres de óxidos de polietileno con etilenglicol y/o propilenglicol, y ácidos dicarboxílicos aromáticos, o ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos; poliésteres de óxidos de polietileno bloqueados con grupos terminales en un extremo, con alcoholes di- y/o polivalentes y ácido dicarboxílico, en especial polímeros de tereftalatos de etileno y/o tereftalatos de polietilenglicol, o derivados de los mismos modificados por vía aniónica y/o no iónica. De éstos son preferentes en especial los derivados sulfonados de polímeros de ácido ftálico y tereftálico. Tales poliésteres son conocidos, a modo de ejemplo por la US 3 557 039, la GB-A 11 54 730, la EP-A 0 185 427, la EP-A 0 241 984, la EP-A 0 241 985, la EP-A 0 272 033 y la US-A 5 142 020. Otros polímeros disolventes de suciedad apropiados son polímeros de injerto anfífilos o copolímeros de ésteres vinílicos y/o acrílicos sobre óxidos de polialquileno (véase la US 4 746 456, la US 4 846 995, la DE-A 37 11 299, la US 4 904 408, la US 4 846 994 y la US 4 849 126), o celulosas modificadas, como por ejemplo metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o carboximetilcelulosa.
- 15 Aclaradores ópticos (los denominados "blanqueadores ópticos") se pueden añadir a los agentes de lavado o limpieza líquidos para eliminar agrisados y amarillos de los productos planos textiles tratados. Estas substancias se absorben sobre la fibra, y ocasionan un aclarado y una acción de blanqueo simulada, transformando radiación ultravioleta invisible en luz visible de onda más larga, irradiándose la luz ultravioleta absorbida por la luz solar como fluorescencia ligeramente azulada, y proporcionando blanco puro con el tono amarillo de la ropa agrisada, o bien amarilleada. Compuestos apropiados proceden, a modo de ejemplo, de las clases de substancias de ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónicos (ácidos flavónicos), 4,4'-diestiren-bifenileno, metilunbeliferona, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolininas, imidas de ácido naftálico, sistemas de benzoxazol, benzoisoxazol y bencimidazol, así como los derivados de pireno substituidos por heterociclos. Los aclaradores ópticos se emplean habitualmente en cantidades entre un 0,03 y un 0,3 % en peso, referido al medio acabado.
- 20 Los inhibidores de agrisado tienen el cometido de mantener suspendida en el baño la suciedad desprendida de las fibras, e impedir de este modo una reabsorción de la suciedad. A tal efecto son apropiados coloides hidrosolubles, en la mayor parte de los casos de naturaleza orgánica, a modo de ejemplo cola, gelatina, sales de ácidos etersulfónicos de almidón o de celulosa, o sales de sulfatos ácidos de celulosa o de almidón. También son apropiadas para este fin poliamidas hidrosolubles, que contienen grupos ácidos. Además se pueden emplear preparados de almidón solubles, y productos de almidón diferentes a los citados anteriormente, por ejemplo almidón degradado, almidones aldehídicos, etc. También es útil polivinilpirrolidona. No obstante, preferentemente se emplean éteres de celulosa, como carboximetilcelulosa (sal sódica), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos, como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas en cantidades de un 0,1 a un 5 % en peso, referido a los agentes.
- 25 Ya que los productos planos textiles, en especial de rayón, celulosa, algodón y sus mezclas, pueden tender a arrugarse, ya que las fibras aisladas son sensibles al curvado, arrugado, prensado y aplastamiento transversalmente al sentido de las fibras, los agentes pueden contener agentes antiarrugas sintéticos. Entre estos cuentan, a modo de ejemplo, productos sintéticos a base de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, alquilolésteres grasos, alquilolamidas grasas o alcoholes grasos, que están transformadas casi siempre con óxido de etileno, o productos a base de lecitina o fosfatos modificados.
- 30 Para el combate de microorganismos, los agentes de lavado o limpieza líquidos pueden contener productos activos antimicrobianos. En este caso se diferencia entre bacteriostáticos y bactericidas, fungistáticos y fungicidas según espectro antimicrobiano y mecanismo de acción. Substancias importantes de estos grupos son, a modo de ejemplo, cloruros de benzalconio, sulfonatos de alquilarilo, fenoles halogenados y mercuriacetato de fenol.
- 35 Para impedir modificaciones indeseables en los agentes de lavado o limpieza líquidos y/o en los productos planos textiles a tratar, debidas a la acción de oxígeno u otros procesos de oxidación, los agentes pueden contener antioxidantes. A esta clase de compuestos pertenecen, a modo de ejemplo, fenoles substituidos, hidroquinonas, brenzocatequinas y aminas aromáticas, así como sulfuros orgánicos, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos.
- 40 Del empleo adicional de antiestáticos, que se pueden añadir adicionalmente a los agentes, puede resultar una comodidad al uso elevada. Antiestáticos aumentan la conductividad superficial, y de este modo posibilitan una descarga mejorada de cargas formadas. Por regla general, los antiestáticos externos son substancias con al menos un ligando molecular hidrófilo, y proporcionan una película más o menos higroscópica sobre las superficies. Estos antiestáticos, casi siempre tensioactivos, se pueden subdividir en antiestáticos nitrogenados (aminas, amidas, compuestos amónicos cuaternarios), fosforados (fosfatos) y azufrados (sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo). Se describen antiestáticos externos, a modo de ejemplo, en las solicitudes de patente FR 1 156 513, GB 873 214 y GB 839 407. Los cloruros de lauril- (o bien estearil-)dimetilbencilamonio dados a conocer en este caso son apropiados como antiestáticos para productos planos textiles, o bien como adición a agentes de lavado, consiguiéndose adicionalmente un efecto de avivado.

Para la mejora del poder de absorción de agua, de la rehumectabilidad de los productos planos textiles tratados, y para facilitar el planchado de los productos planos textiles tratados, en los agentes de lavado o limpieza líquidos se pueden emplear, a modo de ejemplo, derivados de silicona. Estos mejoran adicionalmente el comportamiento de aclarado de los agentes mediante sus propiedades inhibidoras de espuma. Derivados de silicona apropiados son, a modo de ejemplo polidialquil- o alquilarilsiloxanos, en los que los grupos alquilo presentan uno a cinco átomos de carbono, y están completa o parcialmente fluorados. Siliconas preferentes son polidimetilsiloxanos, que pueden estar derivatizados, en caso dado, y que son entonces aminofuncionales o están cuaternizados, o bien presentan enlaces Si-OH, Si-H y/o Si-Cl. Las viscosidades de las siliconas preferentes se sitúan en el intervalo entre 100 y 100000 mPas a 25°C, pudiéndose emplear las siliconas en cantidades entre un 0,2 y un 5 % en peso, referido al agente total.

Finalmente, los agentes de lavado o limpieza líquidos pueden contener también filtros UV, que se absorben sobre los productos planos textiles tratados y mejoran la estabilidad a la luz de las fibras. Compuestos que presentan estas propiedades deseadas son, a modo de ejemplo, los compuestos eficaces mediante desactivado sin radiación y derivados de benzofenona con sustituyentes en posición 2 y/o 4. Además, también son apropiados benzotriazoles sustituidos, acrilatos sustituidos con fenilo en posición 3 (derivados de ácido cinámico), en caso dado con grupos ciano en posición 2, salicilatos, complejos de Ni orgánicos, así como sustancias naturales, como unbeliferona, y el ácido urocánico endógeno.

Para evitar la descomposición de determinadas sustancias de contenido de agentes de lavado catalizada por metales pesados, se pueden emplear sustancias que complejan metales pesados. Complejantes de metales pesados apropiados son, a modo de ejemplo, las sales alcalinas de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), de ácido nitrilotriacético (NTA) o ácido metilglicindiacético (MGDA), así como sales metálicas de polielectrólitos aniónicos, como polimalleatos o polisulfonatos.

Una clase preferente de complejantes son los fosfonatos, que están contenidos en agentes de lavado o limpieza líquidos preferentes en cantidades de un 0,01 a un 2,5 % en peso, preferentemente un 0,02 a un 2 % en peso, y en especial de un 0,03 a un 1,5 % en peso. Entre estos compuestos preferentes cuentan en especial organofosfonatos, como, a modo de ejemplo, 1-hidroxi-1-etano, ácido 1-difosfónico (HEDP), ácido aminotri(metilenfosfónico) (ATPM), ácido dietilentriamino-penta(metilenfosfónico) (DTPMP, o bien DETPMP), así como ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBS-AM), que se emplean casi siempre en forma de sus sales amónicas o metálicas alcalinas.

Los agentes de lavado o limpieza acuosos líquidos obtenidos no presentan sedimento; en una forma de ejecución preferente son transparentes, o al menos translúcidos. Preferentemente, los agentes de lavado o limpieza acuosos líquidos presentan una transmisión de luz visible de al menos un 30 %, preferentemente un 50 %, en especial preferentemente un 75 %, en la mayor parte de los casos preferentemente un 90 %. Alternativamente, los espesantes según la invención se pueden incorporar en agentes de lavado o limpieza opacos.

Además de estos componentes, un agente de lavado o limpieza acuoso puede contener partículas dispersadas, cuyo diámetro a lo largo de su máximo alargamiento espacial asciende a 0,01 hasta 10000 µm.

Las partículas pueden ser microcápsulas, así como granulados, compuestos y perlas perfumadas, siendo preferentes microcápsulas.

Bajo el concepto "microcápsula" se entiende agregados que contienen al menos un núcleo sólido o líquido, que está envuelto por al menos una envoltura continua, en especial una envoltura constituida por polímero(s). Habitualmente se trata de fases líquidas o sólidas finamente dispersas, envueltas con polímeros filmógenos, en cuya obtención los polímeros precipitan sobre el material envolvente tras emulsión y coacervación de la polimerización de interfase. Las pequeñas cápsulas microscópicas se pueden secar como polvo. Además de microcápsulas mononucleares también son conocidos agregados polinucleares, también llamados microesferas, que contiene dos o más núcleos en el material envolvente continuo. Las microcápsulas mono- o polinucleares pueden estar envueltas además por un segundo, tercer revestimiento adicional, etc. Son preferentes microcápsulas mononucleares con una envoltura continua. La envoltura puede estar constituida por materiales naturales, semisintéticos o sintéticos. Materiales envolventes naturales son, a modo de ejemplo, goma arábiga, agar agar, agarosa, maltodextrina, ácido alginico, o bien sus sales, por ejemplo alginato sódico o de calcio, grasas y ácidos grasos, alcohol cetílico, colágeno, quitosano, lecitinas, gelatina, albúmina goma-laca, polisacáridos, como almidón o dextrano, sucrosa y ceras. Materiales envolventes semisintéticos son, entre otros, celulosas modificadas químicamente, en especial ésteres y éteres de celulosa, por ejemplo acetato de celulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa, así como derivados de almidón, en especial éteres y ésteres de almidón. Materiales envolventes sintéticos son, a modo de ejemplo, polímeros, como poliacrilatos, poliamidas, alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona. En el interior de las microcápsulas se pueden incluir componentes sensibles, química o físicamente incompatibles, así como componentes volátiles (= productos activos) del agente de lavado o limpieza acuoso líquido, de modo estable al almacenaje y al transporte. En las microcápsulas se pueden encontrar, a modo de ejemplo, aclaradores ópticos, agentes tensioactivos, complejantes, agentes de blanqueo, activadores de blanqueo, sustancias colorantes y perfumantes, antioxidantes, sustancias de esqueleto, enzimas,

estabilizadores enzimáticos, productos activos antimicrobianos, inhibidores de agrisado, agentes anti-redeposición, agentes de ajuste de pH, electrolitos, inhibidores de espuma y filtros UV.

5 Las microcápsulas pueden contener además agentes tensioactivos catiónicos, vitaminas, proteínas, agentes conservantes, intensificadores del poder de lavado o generadores de brillo nacarado. Las cargas de microcápsulas pueden ser productos sólidos o líquidos en forma de disoluciones o emulsiones, o bien suspensiones.

10 Las microcápsulas pueden presentar cualquier forma en el ámbito ocasionado por la obtención, pero, de modo preferente, son aproximadamente esféricas. Su diámetro a lo largo de su máximo alargamiento espacial se puede situar entre 0,01 μm (no identificable visualmente como cápsula) y 10000 μm , según los componentes contenidos en su interior y la aplicación. Son preferentes microcápsulas visibles con un diámetro en el intervalo de 100 μm a 7000 μm , en especial de 400 μm a 5000 μm . Las microcápsulas son accesibles según procedimientos conocidos, asignándose el máximo significado a la coacervación y a la polimerización interfacial. Como microcápsulas se pueden emplear todas las microcápsulas estables a agentes tensioactivos ofrecidas en el mercado, a modo de ejemplo los productos comerciales (entre paréntesis se indica respectivamente el material envolvente), microcápsulas Hallcrest (gelatina, goma arábica), Coletica Thalaspheeres (colágeno marítimo), Lipotec Millicapseln (ácido alginico, agar-agar), Induchem Unispheres (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa); Unicerin C30 (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa), Kobo Glycospheres (almidón modificado, ésteres de ácido graso, fosfolípidos), Softspheres (agar agar modificado) y Kuhs Probiol Nanospheres (fosfolípidos).

20 Alternativamente se pueden emplear también partículas que no presentan estructura núcleo-envoltura, sino en las cuales el producto activo está distribuido en una matriz constituida por material que forma la matriz. Tales partículas se denominan también "Speckies".

Un material que forma la matriz preferente es alginato. Para la obtención de Speckies basadas en alginato se gotea una disolución de alginato acuosa, que contiene también el producto activo a incluir, o bien los productos activos a incluir, y a continuación se endurece en un baño de precipitación que contiene iones Ca^{2+} o Al^{3+} .

25 Alternativamente, en lugar de alginato se pueden emplear otros materiales que forman la matriz. Los ejemplos de materiales que forman la matriz comprenden polietilenglicol, polivinilpirrolidona, polimetacrilato, polilisina, polímero, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, óxido de polietileno, polietoxioxazolona, albúmina, gelatina, acacia, quitosano, celulosa, dextrano, Ficoll®, almidón, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, ácido hialurónico, carboximetilcelulosa, carboxietilcelulosa, quitosano desacetilado, sulfato de dextrano, y derivados de estos materiales. La formación de matriz en estos materiales se efectúa habitualmente mediante gelificado, interacciones polianión-policación o interacciones polielectrolito-ion metálico. La obtención de partículas con estos materiales que forman la matriz es conocida en sí.

35 Las partículas se pueden dispersar de manera estable en los agentes de lavado o limpieza acuosos líquidos. De manera estable significa que los agentes son estables a temperatura ambiente y a 40°C durante un intervalo de tiempo de al menos 4 semanas, y preferentemente de al menos 6 semanas, sin que los agentes formen crema o sedimenten. Los espesantes según la invención ocasionan, mediante el aumento de viscosidad, un retraso cinético de sedimentación de las partículas, y por consiguiente su estabilización en estado de suspensión.

La liberación de productos activos de las microcápsulas o Speckies se efectúa habitualmente durante la aplicación de los agentes que los contienen mediante destrucción de la envoltura, o bien de la matriz, debido a acción mecánica, térmica, química o enzimática.

40 Los agentes de lavado o limpieza según la invención se pueden emplear para la limpieza de tejidos planos textiles y/o superficies duras. Los agentes de limpieza según la invención se pueden presentar en forma de un agente lavavajillas a mano o a máquina, limpiadores universales para superficies no textiles, por ejemplo de metal, madera lacada o material sintético, o agentes de limpieza para productos cerámicos, como porcelana, azulejos, baldosas. Los agentes de lavado o limpieza se pueden formular en forma líquida o pastosa.

45 Para la obtención de agentes de lavado o limpieza líquidos, los agentes tensioactivos, los espesantes y los componentes facultativos se mezclan entre sí en cualquier orden. Por ejemplo, se pueden disponer los componentes ácidos, como por ejemplo los sulfonatos de alquilo, ácido cítrico, ácido bórico, ácido fosfónico, los etersulfatos de alcohol graso, etc, y se pueden añadir los agentes tensioactivos no iónicos. A continuación se añade una base, como por ejemplo NaOH, KOH, trietanolamina o monoetanolamina, seguida del ácido graso, en caso de estar presente. A continuación se añaden a la mezcla las sustancias de contenido restantes y los disolventes del agente de lavado o limpieza acuoso líquido. Después se añade el espesante según la invención, y en caso dado se corrige el valor de pH, por ejemplo a un valor de 8 a 9,5.

En caso dado, finalmente se pueden añadir las partículas a dispersar, y mediante mezclado se pueden distribuir de manera homogénea en el agente de lavado o limpieza acuoso líquido.

La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo comparativo 1: obtención de un espesante en el proceso de polimerización en emulsión de una etapa

5 En una instalación de agitación, constituida por un recipiente HWS de 4 litros con agitador de ancla (150 rpm), refrigerante de reflujo, termosensor interno y estación de dosificación, se mezclaron como alimentación 478,73 g de agua desalinizada (agua VE) y 10,71 g de emulsionante Texapon NSO (lauriletersulfato sódico; al 28 % en agua).

10 A esta disolución se añadieron a 75°C 16,29 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7 %, y la mezcla se agitó a 75°C 5 minutos. Después se añadió con dosificación a 75°C, bajo agitación subsiguiente, la emulsión constituida por 714 g de agua completamente desalinizada (agua VE), los monómeros (183,67 g de ácido metacrílico y 420 g de acrilato de etilo), y el emulsionante (21,43 g de Texapon NSO al 28 % en agua) durante 2 horas de manera uniforme. A continuación se agitó la mezcla de reacción 1 hora más a 75°C, y después se llevó a temperatura ambiente. A temperatura ambiente se añadieron 0,3 g de una disolución de Dissolvine® E-FE-6 al 4 % (disolución de sal de hierro II), y 12 g de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 5 %, y se añadieron con dosificación uniformemente 90 g de una disolución de ácido ascórbico al 1 % durante 30 minutos.

15 **Ejemplo comparativo 2: obtención de un espesante asociativo en el proceso de polimerización en emulsión de una etapa**

En una instalación de agitación, constituida por un recipiente de 4 litros HWS con agitador de ancla (150 rpm), refrigerante de reflujo, termosensor interno y estación de dosificación, se mezclaron como alimentación 736,73 g de agua desalinizada (agua VE) y 10,71 g de emulsionante Texapon NSO (al 28 % en agua).

20 A esta disolución se añadieron a 75°C 4,23 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7 %, y la mezcla se agitó a 75°C durante 5 minutos. Después se añadió con dosificación a 75°C, bajo agitación subsiguiente, una emulsión constituida por 457,04 g de agua completamente desalinizada (agua VE), los monómeros (183,67 g de ácido metacrílico y 360 g de acrilato de etilo, 15 g de Lutensol® AT 25 metacrilato [= (C₁₆₋₁₈)-(OE)25-metacrilato], 45 g de metacrilato de metilo), y 10,71 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua durante 2 horas, así como simultáneamente 12,06 g de disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7 % durante 2 horas de manera uniforme. A continuación se agitó la mezcla de reacción 1 hora más a 75°C, y después se llevó a temperatura ambiente. A temperatura ambiente se añadieron 0,3 g de una disolución de Dissolvine® E-FE-6 al 4 % (disolución de sal de hierro II), y 12 g de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 5 %, y se añadieron con dosificación uniformemente 90 g de una disolución de ácido ascórbico al 1 % durante 30 minutos.

30 **Ejemplo comparativo 3: obtención de un espesante asociativo en el proceso de polimerización en emulsión de una etapa**

En una instalación de agitación, constituida por un recipiente de 4 litros HWS con agitador de ancla (150 rpm), refrigerante de reflujo, termosensor interno y estación de dosificación, se mezclaron como alimentación 736,73 g de agua desalinizada (agua VE) y 10,71 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua.

35 A esta disolución se añadieron a 75°C 4,23 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7 %, y la mezcla se agitó a 75°C durante 5 minutos. Después se añadió con dosificación a 75°C, bajo agitación subsiguiente, una emulsión constituida por 457,04 g de agua completamente desalinizada (agua VE), los monómeros (183,67 g de ácido metacrílico y 300 g de acrilato de etilo, 60 g de acrilato de n-butilo, 15 g de Lutensol® AT 25 metacrilato [= (C₁₆₋₁₈)-(OE)25-metacrilato], 45 g de metacrilato de metilo), y 10,71 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua durante 2 horas, así como simultáneamente 12,06 g de disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7 % durante 2 horas de manera uniforme (se combinan emulsión y alimentación de peroxodisulfato sódico). A continuación se agitó la mezcla de reacción 1 hora más a 75°C, y después se llevó a temperatura ambiente. A temperatura ambiente se añadieron 0,3 g de una disolución de Dissolvine® E-FE-6 al 4 % (disolución de sal de hierro II), y 12 g de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 5 %, y se añadieron con dosificación uniformemente 90 g de una disolución de ácido ascórbico al 1 % durante 30 minutos.

Ejemplo 1: obtención según la invención de un espesante asociativo con régimen redox/parcialmente discontinuo

50 En una instalación de agitación, constituida por un recipiente de 2 litros HWS con agitador de ancla (175 rpm), refrigerante de reflujo, termosensor interno y estación de dosificación, se mezclaron como alimentación 540,17 g de agua desalinizada (agua VE) y 8,21 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua.

A esta disolución se añadieron a 75°C 12,49 g de una disolución acuosa de peroxodisulfato sódico al 7 %, y la mezcla se agitó a 75°C durante 5 minutos. Después se añadió con dosificación a 75°C, bajo agitación subsiguiente,

5 un 50 % de la emulsión constituida por 429,91 g de agua completamente desalinizada (agua VE), los monómeros (140,82 g de ácido metacrílico, 138,0 g de acrilato de etilo, 138,0 g de acrilato de n-butilo, 11,5 g de Lutensol® AT 25 metacrilato [= (C₁₆₋₁₈)-(OE)25-metacrilato], 34,5 g de metacrilato de metilo), y 16,73 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua durante 1 hora. A continuación se agitó la mezcla de reacción 1 hora más a 75°C. Tras la polimerización se agitó añadió la cantidad restante (50 %) de emulsión, y se reagitó 1 hora a 60°C. Después se añadieron 0,23 g de una disolución de Dissolvine® E-FE-6 al 4 % (disolución de sal de hierro II), y 9,2 g de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 5 %. Se añadieron con dosificación uniformemente 11,5 g de una disolución de ácido ascórbico al 1 % durante 2 horas. A continuación se enfrió a temperatura ambiente.

10 Las demás dispersiones según la invención indicadas en las siguientes tablas 1b a 1d, ejemplo 2 a ejemplo 21, se obtuvieron de modo análogo. Los datos cuantitativos para las substancias de empleo se indican en partes por 100 partes de monómero reactivas (partes por cien monómeros; pphm). En la caracterización de la dispersión se midieron los siguientes valores:

contenido en producto sólido: la dispersión se secó 30 min a 140°C, y el contenido en producto sólido en porcentaje se determinó a partir de la proporción residuo seco respecto a pesada.

15 Tamaño de partícula: la dispersión se diluyó a un 0,01 %, y el tamaño de partícula se midió a través de dispersión lumínica en High Performance Particle Sizer 5001 (HPPS) de la firma Malvern Instruments.

Valor LD: la dispersión se diluyó a un 0,01 %, y la permeabilidad a la luz (LD) de la dispersión se midió ópticamente en comparación con agua pura como una medida del tamaño de partícula en Hach DR/2010.

20 PLEX® 6877-O en MMA metacrilato de una mezcla de alcoholes grasos con 16 a 18 átomos de carbono etoxilada (25 moles de OE) al 25 % en metacrilato de metilo

NaPS peroxidisulfato sódico

n. b. no determinada

Tabla 1a:

Dispersión espesante	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3
Acrilato de n-butilo (pphm)	-	-	10
Acrilato de etilo (pphm)	70	60	50
Acido metacrílico (pphm)	30	30	30
PLEX® 6877-O al 25 % en MMA (pphm)	-	10	10
Depósito Texapon NSO/alimentación E (pphm)	0,5/1	0,5/0,5	0,5/0,5
NaPS en depósito (pphm)	0,19	0,05	0,05
Alimentación de NaPS (pphm)	-	0,14	0,14
Temperatura de polimerización (°C)	75	75	75
Contenido en producto sólido (%)	30,5	30,2	30,4
Tamaño de partícula (nm)	74	66	62
LD - al 0,01 % (%)	97	98	98

Tabla 1b: dispersiones espesantes obtenidas según la invención, polimerizadas con hinchamiento

Dispersión espesante	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Acrilato de n-butilo (pphm)	30	30	30	30	30	30	30
Acrilato de etilo (pphm)	30	30	30	30	30	30	30
Acido metacrílico (pphm)	30	30	30	30	30	30	30
PLEX 6877-O al 25 % en MMA (pphm)	10	10	10	10	10	10	10
Depósito Texapon NSO/alimentación E (pphm)	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1
NaPS en depósito (pphm)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
Alimentación de NaPS (pphm)	-	-	-	-	-	-	-
Adición de NaPS (pphm)	-	-	-	-	-	-	-
Adición de peróxido de hidrógeno (pphm)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Acido ascórbico (pphm)	0,025	0,015	0,15	0,15	0,15	0,15	0,1
Temperatura de polimerización (°C)	75	75	75	75	75	75	75
Adición de la emulsión de monómeros restante (min)	60	5	5	5	5	5	5
Hinchamiento (min)	60	Aprox.55	Aprox.45	Aprox.35	Aprox.30	Aprox.25	Aprox.45
Tra. de partida de carga parcial (°C)	60	23	30	40	50	60	30
Contenido en producto sólido (%)	30,6	30,6	30,5	30,3	30,5	30,7	30,6
Tamaño de partícula (nm)	62	64	64	66	64	64	63
LD - al 0,01 % (%)	98	98	98	98	98	98	98

Tabla 1c: dispersiones espesantes obtenidas según la invención, polimerizadas con hinchamiento

Dispersión espesante	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Acrilato de n-butilo (pphm)	30	30	30	30		60	35
Acrilato de etilo (pphm)	30	30	30	30	60		35
Acido metacrílico (pphm)	30	30	30	30	30	30	30
Acido acrílico (pphm)	-	-	-	-	-	-	-
PLEX 6877-O al 25 % en MMA (pphm)	10	10	10	10	10	10	-
Depósito Texapon NSO/alimentación E (pphm)	0,5/1	0,5/2	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1
NaPS en depósito (pphm)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
Alimentación de NaPS (pphm)	-	-	-	-	-	-	-
Adición de NaPS (pphm)	-	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1
Adición de peróxido de hidrógeno (pphm)	0,1	-	0,1	-	-	-	-
Acido ascórbico (pphm)	0,05	0,15	0,025	0,15	0,15	0,15	0,15
Temperatura de polimerización (°C)	75	75	75	75	75	75	75
Adición de la emulsión de monómeros restante (min)	5	5	5	5	60	60	60
Hinchamiento (min)	60	60	60	60	60	60	60
Tra. de partida de carga parcial (°C)	60	60	60	50	60	60	60
Contenido en producto sólido (%)	30,3	30,6	30,6	29,5	30,5	29,8	30,1
Tamaño de partícula (nm)	55	67	62	66	77	74	66
LD - al 0,01 % (%)	98	98	98	97	98	96	97

Tabla 1d: dispersiones espesantes según la invención, redox/carga parcial polimerizada con hinchamiento

Dispersión espesante	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21
Acrilato de n-butilo (pphm)	-	70	30	50	30	60	30
Acrilato de etilo (pphm)	70	-	20	-	30	-	20
Acido metacrílico (pphm)	30	30	40	40	40	40	30
Acido acrílico (pphm)	-	-	-	-	-	-	10
PLEX 6877-O al 25 % en MMA (pphm)	-	-	10	10	-	-	10
Depósito Texapon NSO/alimentación E (pphm)	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1
NaPS en depósito (pphm)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
Alimentación de NaPS (pphm)							
Adición de NaPS (pphm)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Adición de peróxido de hidrógeno (pphm)	-	-	-	-	-	-	-
Acido ascórbico (pphm)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Temperatura de polimerización (°C)	75	75	75	75	75	75	75
Adición de la emulsión de monómeros restante (min)	60	60	60	60	60	60	60
Hinchamiento (min)	60	60	60	60	60	60	60
Tra. de partida de carga parcial (°C)	60	60	60	60	60	60	60
Contenido en producto sólido (%)	30,0	30,2	30,5	29,3	30,2	28,6	30,2
Tamaño de partícula (nm)	73	64	74	75	72	64	87
LD - al 0,01 % (%)	97	98	96	96	97	?	?

Obtención de un agente de lavado líquido

Se obtuvo la siguiente formulación madre (% en peso, referido a la formulación acabada):

	Formulación 1	Formulación 2
Lutensit®A-LBS (99 %; sulfonato de alquilo lineal en forma de ácido)	17,92	13,44
Lutensol® AO 7 (agente tensioactivo no iónico)	20	10
Ácido graso de coco Edenor K8-18	8,5	8,5
KOH	5	4,38
Citrato sódico dihidrato	3	3
1,2-propilenglicol	8	8
Etanol	2	2
Agua	qs	Qs

5 Los anteriores componentes se mezclaron y se completaron con agua a un 90 % en peso, es decir, quedó un hueco de formulación de un 10 % en peso. Las formulaciones madre se ajustaron a pH 8,6 con KOH.

10 Para las formulaciones de referencia (no espesadas) se completaron las formulaciones madre con agua a un 100 % en peso. Para las formulaciones de ensayo espesadas se completaron las formulaciones madre con dispersión espesante y agua, de modo que se ajustó una concentración de espesante de un 1,5 % en peso, referido a la formulación acabada, bajo consideración del contenido en producto sólido de la dispersión. Antes de la medida de viscosidad se dejó reposar las formulaciones al menos 5 horas.

Determinación de la viscosidad Low-shear

Bajo consideración de las prescripciones según DIN 51550, DIN 53018, DIN 53019, se midieron viscosidades de aproximadamente 1000 mPas con el viscosímetro Brookfield RV-03, con un índice de revoluciones de 20 revoluciones por minuto con el husillo nº 62.

15 La transmisión se midió en % a 440 nm a 23°C. Los valores hallados se indican como valor porcentual, relativo a la transmisión de la formulación de referencia no espesada.

Los resultados se reúnen en las tablas 2 y 3.

Tabla 2: valoración técnica de aplicación de dispersiones espesantes: formulación 1 con un 1,5 % en peso de espesante

	V1	V2	V3	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6	Ej.7	Ej.8	Ej.9	Ej.10
Transmisión en %	79	92	98	99	100	100	100	100	100	99	100	99	99
Viscosidad (mPas)	760	880	976	1280	1216	1216	1193	1200	1216	1312	1408	1504	1280

20

ES 2 366 319 T3

	Ej.11	Ej.12	Ej.13	Ej.14	Ej.15	Ej.16	Ej.17	Ej.18	Ej.19	Ej.20	Ej.21
Transmisión en %	99	78	99	87	75	97	96	98	94	92	96
Viscosidad (mPas)	1520	896	1456	1216	996	1168	1488	1392	1584	1408	1344

Tabla 3: valoración técnica de aplicación de dispersiones espesantes: formulación 2 con un 1,5 % en peso de espesante

	V1	V2	V3	Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6	Ej.7	Ej.8	Ej.9	Ej.10
Transmisión en %	82	93	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Viscosidad (mPas)	1100	1152	1456	1632	1808	1904	1888	1904	1904	2096	1960	2208	1632

5

	Ej.11	Ej.12	Ej.13	Ej.14	Ej.15	Ej.16	Ej.17	Ej.18	Ej.19	Ej.20	Ej.21
Transmisión en %	100	79	97	98	74	95	97	99	95	94	97
Viscosidad (mPas)	2224	1232	2000	1792	1252	1584	1920	2032	1850	1990	2020

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de una dispersión espesante acuosa constituida por una composición de monómeros, que comprende:
- 5 a) al menos un ácido carboxílico con insaturación etilénica, y
- b) al menos un monómero hidrófobo con insaturación etilénica,
- obteniéndose
- (i) a partir de un 10 a un 80 % en peso de composición de monómeros una emulsión previa polimerizada al menos parcialmente, y
- 10 (ii) añadiéndose la cantidad restante de composición de monómeros completamente a la emulsión previa polimerizada al menos parcialmente, e iniciándose una polimerización a través de radicales por medio de un sistema iniciador redox.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, obteniéndose en el paso (i) la emulsión previa, polimerizada al menos parcialmente, en presencia de un iniciador activable por vía térmica, o un iniciador redox.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, obteniéndose en el paso (i) la emulsión previa, polimerizada al menos parcialmente, mediante régimen de alimentación de monómeros.
- 15 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, disponiéndose esencialmente por completo el iniciador en el paso (i).
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, iniciándose en el paso (ii) la polimerización a través de radicales mediante adición de un componente reductor de un sistema iniciador redox, habiéndose añadido previamente un componente oxidante de un sistema iniciador redox y/o actuando el iniciador excedente del paso (i) como componente oxidante de un sistema iniciador redox.
- 20 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, iniciándose en el paso (ii) la polimerización a través de radicales mediante adición sensiblemente simultánea de un componente oxidante de un iniciador redox y un componente reductor de un iniciador redox.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, dejándose hinchar en el paso (ii) la emulsión previa, polimerizada al menos parcialmente, en presencia de la cantidad restante de composición de monómeros, antes de iniciar la polimerización a través de radicales.
- 25 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, añadiéndose en el paso (ii) la cantidad restante de composición de monómeros en un intervalo de tiempo de menos de una hora a la emulsión previa, polimerizada al menos parcialmente, e iniciándose inmediatamente la polimerización a través de radicales tras adición completa.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, seleccionándose el monómero hidrófobo con insaturación etilénica entre (met)acrilatos de alquilo con 1 a 9 átomos de carbono, dienos, compuestos aromáticos vinílicos, (met)acrilonitrilo, y mezclas de los mismos.
- 30 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo además la composición de monómeros al menos un monómero asociativo con insaturación etilénica.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, siendo seleccionado el monómero asociativo con insaturación etilénica entre (met)acrilatos de alquilo con 10 a 30 átomos de carbono, y monómeros tensioactivos con insaturación etilénica.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, presentando el monómero con insaturación etilénica la fórmula general



donde R representa alquilo con 6 a 30 átomos de carbono,

R' representa hidrógeno o metilo,

R" representa hidrógeno o metilo, y

n representa un número de 2 a 100.

13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, seleccionándose el ácido carboxílico con insaturación etilénica entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido maleico.

5 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, efectuándose la obtención de la emulsión previa, polimerizada al menos parcialmente, y/o la polimerización de la cantidad restante de la composición de monómeros en presencia de un emulsionante aniónico y/o no iónico.

15.- Dispersión espesante obtenible mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes.