

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 747**

51 Int. Cl.:

C08F 220/10 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2008 E 08802954 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2178933**

54 Título: **Dispersión de espesante asociativo**

30 Prioridad:

03.08.2007 EP 07113807

11.01.2008 EP 08150202

03.07.2008 EP 08159645

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

21.03.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

LEYRER, REINHOLD y
SCHMIDT, KATI

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 449 747 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

Dispersión de espesante asociativo

La invención se refiere a una dispersión acuosa de un copolímero soluble en álcali que es adecuada como espesante asociativo. El espesante asociativo se caracteriza en la forma disuelta de alta viscosidad por una elevada permeabilidad a la luz o transparencia y es adecuado, por ejemplo, como agente espesante o modificador de la reología en masas extensibles transparentes, en formulaciones para la producción de materiales textiles, para pastas de estampación textil, en el ámbito farmacéutico y cosmético, para pinturas, suspensiones de pigmento, para agentes detergentes y limpiadores transparentes y en alimentos. La invención se refiere, además, a un procedimiento para la preparación del espesante asociativo mediante polimerización en emulsión así como a agentes detergentes y limpiadores que contienen el espesante asociativo.

Los espesantes asociativos son polímeros solubles en agua y tienen constituyentes hidrófobos de tipo tensioactivo que están en disposición de asociarse, es decir, interactuar en un medio hidrófilo, en particular acuoso, tanto consigo mismos como con otras sustancias hidrófobas. Gracias a la red asociativa resultante a partir de esto se espesa o gelifica el medio.

El documento EP-A 0 013 836 desvela copolímeros de emulsión que contienen (i) del 20 al 69,5 % en peso de ácido (met)acrílico, (ii) del 0,5 al 25 % en peso de un monómero de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{R}^0$, en la que R representa H o CH_3 , n es al menos 2 y R^0 representa alquilo C_8-C_{30} y (iii) al menos el 30 % en peso de un (met)acrilato de alquilo C_1-C_4 . Después de la neutralización con álcali, los copolímeros sirven de espesante para pinturas, agentes detergentes y similares.

El documento WO 99/65958 describe espesantes solubles en álcali que comprenden el producto de reacción de un ácido carboxílico insaturado, de un monómero monoetilénicamente insaturado y de un macromonómero hidrófobo alcoxilado. El monómero monoetilénicamente insaturado comprende un grupo metilo; preferentemente se trata de acrilato de metilo. Estos polímeros deben ser solubles ya a pH de 4,5 a 6,0 y ser adecuados, por tanto, para artículos cosméticos.

El documento WO 2006/016035 se refiere al uso de un polímero acrílico soluble en agua como agente espesante en preparaciones acuosas pigmentadas. El polímero acrílico está compuesto de un monómero etilénicamente insaturado con función carboxilo, un monómero no iónico etilénicamente insaturado y un monómero oxialquilado etilénicamente insaturado que está terminado con una cadena ramificada no aromática hidrófoba con 10 a 24 átomos de carbono. Un ejemplo de realización se refiere a un polímero en el que el monómero no iónico etilénicamente insaturado está compuesto de acrilato de etilo y acrilato de butilo (Ejemplo 7).

Las composiciones de agente detergente y limpiador líquidas viscosas transparentes gozan de una popularidad creciente. Por tanto, existe una necesidad de espesantes asociativos que presenten una elevada transparencia en el estado disuelto, es decir, neutralizado, y que durante la inclusión en formulaciones que contengan tensioactivos no muestren ningún tipo de opacidad. Además, son deseables espesantes que otorguen al medio espesado en el estado en reposo una viscosidad muy alta, bajo la acción de grandes fuerzas de cizalla, una viscosidad reducida.

Por tanto, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar nuevos espesantes asociativos, cuyas soluciones o formulaciones con elevado contenido de tensioactivos sean altamente transparentes y que presenten un elevado efecto de espesamiento con una dilución por cizalla al mismo tiempo elevada.

El objetivo se consigue, de acuerdo con la invención, mediante un espesante asociativo que contiene una dispersión acuosa de un copolímero, comprendiendo el copolímero unidades introducidas mediante polimerización de

- a) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
- b) al menos un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico,
- c) al menos un metacrilato de alquilo C_1-C_2 ,
- d) al menos un acrilato de alquilo C_2-C_4 , siendo la longitud de cadena de alquilo promediada a través del número de los grupos alquilo del acrilato de alquilo de 2,1 a 4,0, preferentemente de 2,2 a 3,9, de forma particularmente preferente de 2,3 a 3,9 o de 2,4 a 3,9 y en particular de 2,5 a 3,8.

Sorprendentemente, se halló que la combinación de al menos un metacrilato de alquilo C_1-C_2 y al menos un acrilato de alquilo C_2-C_4 con la longitud media de cadena de alquilo indicada es particularmente adecuada para la preparación de dispersiones con efecto espesante de modo asociativo cuando se desean un elevado rendimiento de espesamiento y elevada transparencia en la aplicación. Preferentemente, el copolímero contiene unidades introducidas mediante polimerización de acrilato de *n*-butilo.

El espesante asociativo de acuerdo con la invención se caracteriza por un efecto hidrotrópico marcado, es decir, mejora la solubilidad de sustancias que son solo difícilmente solubles en agua. Es estable a electrolitos y tampoco muestra en formulaciones con elevada fuerza iónica floculaciones o sedimentación.

55

El copolímero puede comprender eventualmente, además, unidades introducidas mediante polimerización e) de un monómero etilénicamente poliinsaturado.

Normalmente, el copolímero contiene

- 5 a) del 10 al 75 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso de unidades del ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
 b) del 0,1 al 50 % en peso, preferentemente del 1 bis 10 % en peso de unidades del monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico,
 c) del 0,5 al 50 % en peso, preferentemente del 1 al 40 % en peso de unidades del metacrilato de alquilo C₁-C₂,
 10 d) del 5 al 85 % en peso, preferentemente del 15 al 70 % en peso de unidades de acrilato de alquilo C₂-C₄ y e) del 0 al 9 % en peso de unidades del monómero etilénicamente poliinsaturado.

Generalmente, en el caso del ácido carboxílico etilénicamente insaturado se trata de un ácido mono- o dicarboxílico monoetilénicamente insaturado con 3 a 8 átomos de carbono. Los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados adecuados se seleccionan, por ejemplo, de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido maleico. De estos se prefiere en particular el ácido metacrílico.

- 15 En sí son conocidos los monómeros tensioactivos etilénicamente insaturados no iónicos que son adecuados como monómero b). Se trata, por ejemplo, de

(a) productos de reacción que contienen grupos uretano de un isocianato monoetilénicamente insaturado y tensioactivos no iónicos,

(b) éster de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y tensioactivos no iónicos,

- 20 (c) éter de vinilo o alilo de tensioactivos no iónicos.

Como tensioactivos no iónicos son adecuados, preferentemente, alcoholes C₆-C₃₀ alcoxilados, tales como alcoxilatos de alcohol graso o alcoxilatos de oxoalcohol. Por mol de alcohol se usan al menos 2, por ejemplo, de 2 a 100, preferentemente de 3 a 20 moles de al menos un óxido de alquileo C₂-C₄. Diferentes unidades de óxido de alquileo pueden estar dispuestas por bloques o estar presentes distribuidas estadísticamente. Preferentemente, como óxido de alquileo se emplea óxido de etileno y/u óxido de propileno.

- 25 Otra clase de tensioactivos no iónicos adecuados son etoxilatos de alquilfenol con cadenas de alquilo C₆-C₁₄ y 5 a 30 moles de unidades de óxido de etileno.

En formas de realización preferentes, el monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico presenta la fórmula general

- 30
$$R-O-(CH_2-CHR'-O)_n-CO-CR''=CH_2$$

en la que R representa alquilo C₆-C₃₀, preferentemente alquilo C₈-C₂₂,

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 de 3 a 50.

- 35 Las unidades de repetición entre paréntesis se derivan de óxido de etileno u óxido de propileno. El significado de R' en cada unidad de repetición es independiente de otras unidades de repetición. Diferentes unidades de óxido de alquileo pueden estar dispuestas por bloques o estar presentes distribuidas estadísticamente.

Son metacrilatos de alquilo C₁-C₂ adecuados metacrilato de metilo y metacrilato de etilo, de los cuales se prefiere en particular metacrilato de metilo.

- 40 Son acrilatos de alquilo C₂-C₄ adecuados acrilato de etilo, acrilato de *n*-propilo y acrilato de *n*-butilo. El tipo y la cantidad de los acrilatos de alquilo C₂-C₄ se seleccionan de tal manera que se ajusta una longitud determinada de cadena de alquilo promediada a través del número de los grupos alquilo de las unidades de acrilato de alquilo C₂-C₄, tal como se ha indicado anteriormente. Se calcula la longitud media de la cadena de alquilo al multiplicar el número de carbonos de la cadena de alquilo más larga del resto alquilo (es decir, por ejemplo 2 para etilo y 4 para *n*-butilo)
 45 con la parte molar del acrilato de alquilo en la cantidad total de los acrilatos de alquilo C₂-C₄ y al sumar las cantidades individuales.

Preferentemente, el acrilato de alquilo C₂-C₄ comprende al menos un acrilato de *n*-butilo, en particular una mezcla de acrilato de *n*-butilo con acrilato de etilo. Preferentemente, el copolímero contiene del 5 al 85 % en peso, con respecto al peso total del copolímero, de unidades introducidas mediante polimerización de acrilato de *n*-butilo, siendo preferente un intervalo de más del 10 % en peso hasta el 60 % en peso y siendo particularmente preferente un intervalo del 15 % en peso al 45 % en peso.

- 50

ES 2 449 747 T3

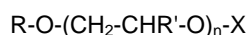
Son monómeros etilénicamente poliinsaturados que se pueden usar, por ejemplo, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, divinilbenceno y similares.

5 El copolímero es preferentemente un copolímero monoetápico. La expresión "copolímero monoetápico" significa que presenta sustancialmente una composición unitaria a lo largo de la partícula individual de polímero. Es decir, no presenta dominios delimitables, por ejemplo, envueltas, con diferente composición, tal como se obtienen mediante polimerización en etapas de diferentes mezclas de monómeros.

La dispersión acuosa contiene, por norma general, un emulsionante aniónico y/o uno no iónico.

10 Son emulsionantes típicos emulsionantes aniónicos tales como, por ejemplo, sulfato de laurilo sódico, sulfatos de éter de tridecilo de sodio, sal sódica de sulfosuccinato de dioctilo y sales sódicas de sulfonatos de poliéter de alquilarilo; y emulsionantes no iónicos tales como, por ejemplo, alcoholes de poliéter de alquilarilo y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno.

Los emulsionantes preferidos presentan la fórmula general



15 en la que R representa alquilo C₆-C₃₀,
R' representa hidrógeno o metilo,
X representa hidrógeno o SO₃M,
M representa hidrógeno o un metal alcalino y
n representa un número entero de 2 a 100.

El copolímero se puede preparar de distintos modos, preferentemente mediante polimerización en emulsión.

20 Para la polimerización se usa un iniciador adecuado de la polimerización. Se prefieren iniciadores de la polimerización radicálicos que se puedan activar térmicamente.

25 Son iniciadores radicálicos que se pueden activar térmicamente adecuados, sobre todo, los del tipo peroxi y azo. A esto pertenecen, 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 dicapiloilo, peróxido de diestearoilo, peróxido de dibenzoilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de didecilo, peroxidicarbonato de dieicosilo, perbenzoato de di-*t*-butilo, azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis-2,4-dimetilvaleronitrilo, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio y perfosfato de sodio.

Los más preferidos son los persulfatos (peroxodisulfatos), en particular persulfato de sodio.

30 Al llevar a cabo la polimerización en emulsión se usa el iniciador en una cantidad suficiente para iniciar la reacción de polimerización. El iniciador se usa, habitualmente, en una cantidad de aproximadamente el 0,01 al 3 % en peso con respecto al peso total de los monómeros empleados. La cantidad de iniciador preferentemente es de aproximadamente el 0,05 al 2 % en peso y, en particular, del 0,1 al 1 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros empleados.

35 La polimerización en emulsión se realiza, habitualmente, a de 35 a 100 °C. Se puede llevar a cabo tanto como proceso discontinuo como en forma de un procedimiento de alimentación. Se prefiere el modo de alimentación en el que se dispone al menos un parte del iniciador de la polimerización y, eventualmente, una parte de los monómeros, se calienta a temperatura de polimerización y, a continuación, se suministra al resto de la preparación de polimerización, habitualmente a través de varias alimentaciones por separado, de las cuales una o varias contienen los monómeros en forma pura o emulsionada, de manera continua o paso a paso manteniendo la polimerización. Preferentemente se realiza la alimentación de monómeros en forma de una emulsión de monómeros. En paralelo a la alimentación de monómeros se puede añadir mediante dosificación más iniciador de la polimerización.

45 En formas de realización preferentes se dispone toda la cantidad de iniciador, es decir, en paralelo con respecto a la alimentación de monómeros no se realiza más dosificación de iniciador. Sorprendentemente, se encontró que esta forma de proceder conduce a una transparencia particularmente elevada del espesamente asociativo.

50 Por tanto, en una forma de realización preferente se dispone el iniciador de la polimerización radicálico que se puede activar térmicamente por completo y se alimenta en la mezcla de monómeros, preferentemente en forma de una emulsión de monómeros. Antes de que se comience la alimentación de la mezcla de monómeros, se lleva la capa inicial a la temperatura de activación del iniciador de la polimerización radicálico que se puede activar térmicamente o a una temperatura mayor. Se considera temperatura de activación la temperatura a la que después de una hora se ha descompuesto al menos la mitad del iniciador.

De acuerdo con otro tipo de preparación preferente se obtiene el copolímero mediante polimerización de una mezcla de monómeros en presencia de un sistema de iniciador redox. Un sistema de iniciador redox comprende al menos un componente de oxidante y al menos un componente de reductor, estando presentes en el medio de reacción,

preferentemente, además iones de metales pesados como catalizador, por ejemplo, sales de cerio, manganeso o hierro (II).

5 Son componentes de oxidante adecuados, por ejemplo, peróxidos y/o hidroperóxidos tales como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de *terc*-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de diisopropilfenilo, percarbonato de dicitlohexilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo y peróxido de diacetilo. Se prefieren peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de *terc*-butilo.

10 Son componentes de reductor adecuados sulfitos de metal alcalino, ditionitos de metal alcalino, hiposulfitos de metal alcalino, hidrogenosulfito sódico, Rongalit C (sulfoxilato de formaldehído sódico), mono- y dihidroxiacetona, azúcar (por ejemplo, glucosa o dextrosa), ácido ascórbico y sus sales, producto de adición de bisulfito de acetona y/o una sal de metal alcalino del ácido hidroximetanosulfínico. Se prefiere el ácido ascórbico.

Como componente de reductor o catalizador también son adecuadas sales de hierro (II) tales como, por ejemplo, sulfato de hierro (II), sales de estaño (II), tales como, por ejemplo, cloruro de estaño (II), sales de titanio (III) tales como sulfato de titanio (III).

15 Las cantidades de uso de oxidante son del 0,001 al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,005 al 1,0 % en peso y de forma particularmente preferente del 0,01 al 0,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros empleados. Los reductores se emplean en cantidades del 0,001 al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,005 al 1,0 % en peso y de forma particularmente preferente del 0,01 al 0,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros empleados.

20 Un sistema de iniciador redox particularmente preferente es el sistema peroxodisulfato sódico/ácido ascórbico, por ejemplo, del 0,001 al 5,0 % en peso de peroxodisulfato sódico y del 0,001 al 2,0 % en peso de ácido ascórbico, en particular del 0,005 al 1,0 % en peso de peroxodisulfato sódico y del 0,005 al 1,0 % en peso de ácido ascórbico, de forma particularmente preferente del 0,01 al 0,5 % en peso de peroxodisulfato sódico y del 0,01 al 0,5 % en peso de ácido ascórbico.

25 Otro sistema de iniciador redox particular es el sistema hidroperóxido de *t*-butilo/peróxido de hidrógeno/ácido ascórbico, por ejemplo, del 0,001 al 5,0 % en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, del 0,001 al 5,0 % en peso de peróxido de hidrógeno y del 0,001 al 2,0 % en peso de ácido ascórbico, en particular del 0,005 al 1,0 % en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, del 0,005 al 1,0 % en peso de peróxido de hidrógeno y del 0,005 al 1,0 % en peso de ácido ascórbico, de forma particularmente preferente del 0,01 al 0,5 % en peso de hidroperóxido de *t*-butilo, del 0,01 al 0,5 % en peso de peróxido de hidrógeno y del 0,01 al 0,5 % en peso de ácido ascórbico.

30 En una forma de realización preferente se alimenta a una capa inicial acuosa, que está calentada a la temperatura de polimerización, una mezcla de monómeros, preferentemente en forma de una emulsión de monómeros. En paralelo a la alimentación de monómeros se alimenta al menos temporalmente un componente de oxidante y un componente de reductor del sistema de iniciador redox. Preferentemente se dispone una parte del componente de oxidante del sistema de iniciador redox. Eventualmente se puede disponer una parte de los monómeros.

35 La dispersión de copolímero se puede someter a una desodorización química. En la desodorización química, después del final de la polimerización en emulsión en sí, se añade iniciador adicional, por ejemplo, un iniciador redox. Los iniciadores redox adecuados para la desodorización química comprenden como componente oxidante, por ejemplo, al menos un peróxido y/o hidroperóxido orgánico, tal como peróxido de hidrógeno, peróxido de *terc*-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de pinano, hidroperóxido de diisopropilfenilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de dilauroilo y peróxido de diacetilo y como componente de efecto reductor, por ejemplo, sales de hierro (II), sulfitos de metal alcalino, ácido ascórbico, producto de adición de bisulfito de acetona y/o una sal de metal alcalino del ácido hidroximetanosulfínico.

Por norma general, la dispersión de copolímero presenta un contenido de sólidos del 25 al 40 % en peso, en particular de aproximadamente el 30 % en peso.

45 En forma no neutralizada, la dispersión de copolímero presenta una viscosidad relativamente reducida. Por tanto, es fácil de manipular y se puede dosificar o hacer circular mediante bombeo sin problemas. Mediante neutralización, por ejemplo, a un pH de más de 5,5, preferentemente de más de 6, en particular de 8 a 10, el copolímero se hace soluble y aumenta intensamente la viscosidad del medio acuoso. Son neutralizantes adecuados, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, aminas tales como trietilamina, trietanolamina, monoetanolamina y otros materiales alcalinos.

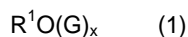
55 Los espesantes asociativos de acuerdo con la invención son adecuados como agentes espesantes o modificadores de la reología en masas extensibles, formulaciones para la producción de materiales textiles, para pastas de estampación textil, en el ámbito farmacéutico y cosmético, para pinturas, suspensiones de pigmentos, para agentes detergentes y limpiadores y en alimentos. Se prefiere en particular el uso en agentes detergentes y limpiadores líquidos.

La invención se refiere, en un aspecto adicional, a una composición líquida de agente detergente o limpiador, en particular a una composición líquida de agente detergente o limpiador transparente que contiene un espesante asociativo de acuerdo con la invención en forma completa o parcialmente neutralizada.

Además del espesante asociativo, los agentes detergentes o limpiadores líquidos contienen un tensioactivo o tensioactivos, pudiéndose emplear tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros. Desde el punto de vista de la técnica de aplicación se prefieren mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos. El contenido total de tensioactivos del agente detergente o limpiador líquido preferentemente es del 5 al 60 % en peso y, de forma particularmente preferente, del 15 al 40 % en peso, con respecto a todo el agente detergente o limpiador líquido.

Como tensioactivos no iónicos se emplean, preferentemente, alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios, con, preferentemente, 8 a 18 átomos de C y como promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o preferentemente tener ramificación de metilo en posición 2 o puede contener restos lineales y con ramificación de metilo en la mezcla, tal como aparecen habitualmente en restos oxoalcohol. Sin embargo, en particular se prefieren etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen nativo con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo, de alcohol graso de coco, palma, sebo u oleílico y como promedio de 2 a 8 OE por mol de alcohol. A los alcoholes etoxilados preferentes pertenecen, por ejemplo, alcoholes C₁₂-C₁₄ con 3 OE, 4 OE o 7 OE, alcohol C₉-C₁₁ con 7 OE, alcoholes C₁₃-C₁₅ con 3 OE, 5 OE, 7 OE u 8 OE, alcoholes C₁₂-C₁₈ con 3 OE, 5 OE o 7 OE y mezclas de los mismos, tales como mezclas de alcohol C₁₂-C₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂-C₁₈ con 7 OE. Los grados indicados de etoxilación representan valores medios estadísticos que para un producto especial pueden ser un número entero o fraccionado. Los etoxilatos de alcohol preferidos presentan una distribución de homólogos estrechada (etoxilatos de intervalo estrecho, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos se pueden emplear también alcoholes grasos con más de 12 OE. Es un ejemplo de esto alcohol graso de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. También se pueden emplear tensioactivos no iónicos que contienen grupos OE y OP conjuntamente en la molécula. En este caso se pueden emplear copolímeros de bloques con unidades de OE-OP o unidades de bloques de OP-OE, sin embargo, también copolímeros de OE-OP-OE o copolímeros de OP-OE-OP. Evidentemente se pueden emplear también tensioactivos no iónicos alcoxilados mixtos en los que las unidades de OE y OP no están por bloques, sino distribuidas estadísticamente. Tales productos se pueden obtener mediante acción simultánea de óxido de etileno y propileno sobre alcoholes grasos.

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



en la que R¹ representa un resto alifático primario de cadena lineal o con ramificación de metilo, en particular ramificación de metilo en posición 2 con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C y G representa una unidad de glucósido con 5 o 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado de oligomerización x que indica la distribución de monoglucósidos y oligoglucósidos es un número discrecional entre 1 y 10; preferentemente x se encuentra en 1,2 a 1,4.

Otra clase de tensioactivos no iónicos empleados de forma preferente que se emplean como único tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son ésteres de alquilo de ácido graso alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en particular ésteres de metilo de ácido graso tal como están descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598 o que se preparan, preferentemente, según el procedimiento descrito en la solicitud internacional de patente WO-A-90/13533.

También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de N-alquilo de coco-N,N-dimetilamina y óxido de N-alquilo de sebo-N,N-dihidroxietilamina y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos preferentemente no asciende a más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular no más de la mitad de lo mismo.

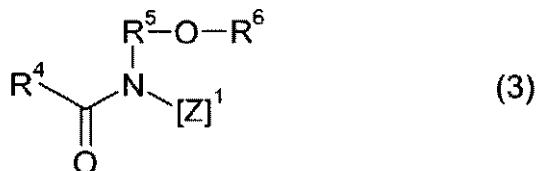
Son otros tensioactivos adecuados amidas de polihidroxiácido graso de fórmula (2)



en la que R²C(=O) representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono, R³ representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono y [Z] representa un resto polihidroxiálquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de polihidroxiácido graso se trata de sustancias conocidas que se pueden obtener, habitualmente, mediante aminación reductora de un

azúcar reductor con amoniaco, una alquilamina o una alcanolamina y acilación posterior con un ácido graso, un éster de alquilo de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las amidas de polihidroxiácido graso pertenecen también compuestos de fórmula (3)



5 en la que R⁴ representa un resto alquilo o alquileo lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R⁵ representa un resto alquileo lineal, ramificado o cíclico con 2 a 8 átomos de carbono o un resto arileno con 6 a 8 átomos de carbono y R⁶ 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 preferidos restos alquilo C₁-C₄ o fenilo y [Z]¹ representa un resto polihidroxiálquilo lineal, cuya cadena de alquilo está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de este resto. [Z]¹ se obtiene, preferentemente, mediante aminación reductora de un azúcar, por ejemplo, glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, manosa o xilosa. Los compuestos sustituidos con N-alcoxi o N-ariloxi se pueden convertir entonces, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO-A-95/07331 mediante reacción con ésteres de metilo de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador hasta dar las amidas de polihidroxiácido graso deseadas.

15 La cantidad de tensioactivos no iónicos en los agentes detergentes o limpiadores líquidos preferentemente es del 5 al 30 % en peso, preferentemente del 7 al 20 % en peso y en particular del 9 al 15 % en peso, respectivamente en relación con todo el agente.

20 Como tensioactivos aniónicos se emplean, por ejemplo, aquellos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato se consideran, a este respecto, preferentemente sulfonatos de alquil-C₉-C₁₃-benceno, sulfonatos de olefina, es decir, mezclas de sulfonatos de alquen- e hidroxialcano así como disulfonatos, tal como se obtienen, por ejemplo, a partir de monoolefinas C₁₂-C₁₈ con doble enlace en posición terminal o interna mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso e hidrólisis alcalina o ácida posterior de los productos de la sulfonación. También son adecuados sulfonatos de alcano que se obtienen a partir de alcanos C₁₂-C₁₈, por ejemplo, mediante sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. También son adecuados los ésteres de α-sulfoácidos grasos (sulfonatos de éster), por ejemplo, los ésteres de metilo α-sulfonados de los ácidos grasos de coco, palma o sebo hidrogenados.

30 Son otros tensioactivos aniónicos adecuados los ésteres de glicerina de ácido graso sulfatados. Por ésteres de glicerina de ácido graso se ha de entender los mono-, di- y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen durante la preparación mediante esterificación de una monoglicerina con 1 a 3 moles de ácido graso o durante la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerina. A este respecto, son ésteres de glicerina de ácido graso sulfatados preferentes los productos de sulfatación de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, del ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

35 Como sulfatos de alqu(en)ilo se prefieren las sales de metal alcalino y, en particular, de sodio de los semiésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes grasos C₁₂-C₁₈, por ejemplo, de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, miristílico, acetílico o estearílico o de los oxoalcoholes C₁₀-C₂₀ y de los semiésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además se prefieren sulfatos de alqu(en)ilo de la longitud de cadena mencionada que contienen un resto alquilo sintético de cadena lineal preparado con base petroquímica, que poseen un comportamiento de degradación análogo a los compuestos adecuados a base de materias primas de química de grasas. Por interés de la técnica de lavado se prefieren los sulfatos de alquilo C₁₂-C₁₆ y los sulfatos de alquilo C₁₂-C₁₅ así como sulfatos de alquilo C₁₄-C₁₅. También son tensioactivos aniónicos adecuados los sulfatos de 2,3-alquilo que se preparan, por ejemplo, de acuerdo con las patentes de Estados Unidos 3.234.258 o 5.075.041 y que se pueden obtener como productos comerciales de la Shell Oil Company con el nombre DAN®.

45 También los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes C₇-C₂₁ de cadena lineal o ramificados etoxilados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, tales como alcoholes C₉-C₁₁ con ramificación de 2-metilo con, en promedio, 3,5 moles de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ con 1 a 4 OE son adecuados. Se emplean en agentes limpiadores a causa de su elevado comportamiento de formación de espuma solo en cantidades relativamente limitadas, por ejemplo, en cantidades del 1 al 5 % en peso.

50 También son otros tensioactivos aniónicos adecuados las sales del ácido alquilsulfosuccínico que se denominan también sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico, y los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos, y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos alcohol graso C₈-C₁₈ o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos particularmente

preferidos contienen un resto alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados. A este respecto se prefieren en particular, a su vez, sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con una estrecha distribución de homólogos. Asimismo es posible emplear ácido alqu(en)ilsuccínico con, preferentemente, 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo o sus sales.

- 5 Son tensioactivos aniónicos particularmente preferidos los jabones. Son adecuados jabones de ácido graso saturados e insaturados, tales como las sales del ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido erúcido (hidrogenado) y ácido behénico así como, en particular, mezclas de jabones derivadas de ácidos grasos naturales, por ejemplo, ácidos grasos de coco, palma, oliva o sebo.

- 10 Los tensioactivos aniónicos incluyendo los jabones pueden estar presentes en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio así como sales solubles de bases orgánicas, tales como mono-, di- o trietanolamina. Preferentemente, los tensioactivos aniónicos están presentes en forma de sus sales de sodio o potasio, en particular en forma de las sales de sodio.

- 15 El contenido de agentes detergentes o limpiadores líquidos preferidos de tensioactivos aniónicos es del 2 al 30 % en peso, preferentemente del 4 al 25 % en peso y en particular del 5 al 22 % en peso, respectivamente en relación con todo el agente. Se prefiere en particular que la cantidad de jabón de ácido graso ascienda al menos al 2 % en peso y de forma particularmente preferente al menos al 4 % en peso y, más preferentemente, al menos al 6 % en peso.

- 20 La viscosidad de los agentes detergentes o limpiadores líquidos se puede medir con procedimientos convencionales habituales (por ejemplo, viscosímetro Brookfield LVT-II a 20 rpm y 20 °C, husillo 3) y preferentemente se encuentra en el intervalo de 100 a 5000 mPas. Los agentes preferidos tienen viscosidades de 300 a 4000 mPas, prefiriéndose en particular valores entre 1000 y 3000 mPas.

- 25 Adicionalmente al espesante asociativo y al/los tensioactivos, los agentes detergentes o limpiadores líquidos pueden contener otros ingredientes que mejoren adicionalmente las propiedades en cuanto a la técnica de aplicación y/o estéticas del agente detergente o limpiador líquido. Por norma general, los agentes preferentes contienen, adicionalmente al espesante asociativo y al tensioactivo o tensioactivos, una o varias sustancias del grupo de los
 30 ayudantes, blanqueantes, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, ajustadores del pH, fragancias, vehículos de perfume, agentes fluorescentes, colorantes, hidrótopos, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes antirredeposición, iluminadores ópticos, inhibidores de agrisado, agentes de prevención del encogimiento, agentes antiarrugas, inhibidores de la transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, antiestáticos, coadyuvantes de planchado, agentes de fobización e impregnación, agentes de resistencia a hinchamiento y deslizamiento así como absorbedores UV.

Como ayudantes o sustancias de soporte que pueden estar contenidos en los agentes detergentes o limpiadores líquidos se tienen que mencionar, en particular, silicatos, silicatos de aluminio (en particular zeolitas), carbonatos, sales de ácidos di- y policarboxílicos orgánicos así como mezclas de estas sustancias.

Son policarboxilatos de bajo peso molecular adecuados como sustancias de soporte orgánicas, por ejemplo:

- 35 ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos C₄-C₂₀ tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclopentanotetracarboxílico y ácidos alquil- y alquilensuccínico con restos alquilo o alquilenos C₂-C₁₆;

ácidos hidroxicarboxílicos C₄-C₂₀ tales como, por ejemplo, ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido lactobiónico y ácido mono-, di- y tricarboxílico de sacarosa;

- 40 aminopolicarboxilatos tales como, por ejemplo, ácido nitrilotriacético, ácido metilglicindiacético, ácido alanindiacético, ácido etilendiamintetraacético y ácido serindiacético;

sales de ácidos fosfónicos tales como, por ejemplo, ácido hidroxietanodifosfónico, etilendiamintetra(metilenfosfaonato) y dietilentriaminpenta(metilenfosfato).

Son policarboxilatos oligoméricos o poliméricos adecuados como sustancias de soporte orgánicas por ejemplo:

- 45 ácidos oligomaleicos tales como están descritos, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 451 508 y EP-A 0 396 303;

co- y terpolímeros de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ insaturados, pudiendo estar contenidos como comonomeros, introducidos mediante polimerización, monómeros monoetilénicamente insaturados

- 50 del grupo (i) en cantidades de hasta el 95 % en peso
 del grupo (ii) en cantidades de hasta el 60 % en peso
 del grupo (iii) en cantidades de hasta el 20 % en peso.

Como ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ insaturados son adecuados en este caso, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido citracónico (ácido metilmaleico). Se prefiere el ácido maleico.

El grupo (i) comprende ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido vinilacético. Del grupo (i) se emplean, preferentemente, ácido acrílico y ácido metacrílico.

5 El grupo (ii) comprende olefinas C₂-C₂₂ monoetilénicamente insaturadas, éteres de vinilalquilo con grupos alquilo C₁-C₈, estireno, éster de vinilo de ácido carboxílico C₁-C₈, (met)acrilamida y vinilpirrolidona. Preferentemente se emplean del grupo (ii) olefinas C₂-C₆, éteres de vinilalquilo con grupos alquilo C₁-C₄, acetato de vinilo y propionato de vinilo.

El grupo (iii) comprende éster de (met)acrilo de alcoholes C₁-C₈, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas, (met)acrilamidas de aminas C₁-C₈, N-vinilformamida y vinilimidazol.

10 En caso de que los polímeros del grupo (ii) contengan, introducidos mediante polimerización, ésteres de vinilo, los mismos pueden estar presentes hidrolizados también parcial o completamente hasta dar unidades estructurales de alcohol vinílico. Los co- y terpolímeros adecuados son conocidos, por ejemplo, por el documento US 3.887.806 así como el documento SE-A 43 13 909.

Como copolímeros de ácidos dicarboxílicos son adecuados como sustancias de soporte orgánicas preferentemente:

15 copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico en la proporción en peso de 10:90 a 95:5, de forma particularmente preferente aquellos en la proporción en peso de 30:70 a 90:10 con masas molares de 10000 a 150000;

20 terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y un éster de vinilo de un ácido carboxílico C₁-C₃ en la proporción en peso 10 (ácido maleico) : 90 (ácido acrílico + éster de vinilo) a 95 (ácido maleico) : 10 (ácido acrílico + éster de vinilo), pudiendo variar la proporción en peso de ácido acrílico a éster de vinilo en el intervalo de 20:80 a 80:20 y, de forma particularmente preferente,

terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y acetato de vinilo o propionato de vinilo en la proporción en peso 20 (ácido maleico) : 80 (ácido acrílico + éster de vinilo) a 90 (ácido maleico) : 10 (ácido acrílico + éster de vinilo), pudiendo variar la proporción en peso de ácido acrílico a éster de vinilo en el intervalo de 30:70 a 70:30;

25 copolímeros de ácido maleico con olefinas C₂-C₈ en la proporción molar 40:60 a 80:20, siendo particularmente preferidos copolímeros de ácido maleico con etileno, propileno o isobutano en la proporción molar 50:50.

polímeros de injerto de ácidos carboxílicos insaturados sobre hidratos de carbono de bajo peso molecular o hidratos de carbono hidrogenados, compárese con los documentos US 5.227.446, DE-A 44 15 623, DE-A 43 13 909, también son adecuados como sustancias de soporte orgánicas.

30 En este caso son ácidos carboxílicos insaturados adecuados, por 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 del 40 al 95 % en peso con respecto al componente a injertar.

35 Para la modificación pueden estar presentes adicionalmente hasta el 30 % en peso, con respecto al componente a injertar, de otros monómeros monoetilénicamente insaturados, introducidos mediante polimerización. Son monómeros modificadores adecuados los monómeros que se han mencionado anteriormente de los grupos (ii) y (iii).

40 Como base de injerto son adecuados polisacáridos degradados, tales como, por ejemplo, almidones ácidos o degradados enzimáticamente, inulina o celulosa, polisacáridos degradados reducidos (hidrogenados o aminados con hidrogenación) tales como, por ejemplo, manitol, sorbitol, aminosorbitol y glucamina así como polialquilenglicoles con masas molares hasta P_m = 5000, tales como, por ejemplo, polietilenglicoles, copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno u óxido de etileno/óxido de butileno, copolímeros estadísticos de óxido de etileno/óxido de propileno u óxido de etileno/óxido de butileno, alcoholes C₁-C₂₂ mono- o polibásicos alcoxilados, compárese con el documento US 4.746.456.

45 Preferentemente se emplean de este grupo almidones degradados injertados o reducidos degradados y poli(óxidos de etileno) injertados, empleándose del 20 al 80 % en peso de monómeros con respecto al componente de injerto en la polimerización de injerto. Para el injerto se emplea, preferentemente, una mezcla de ácido maleico y ácido acrílico en la proporción en peso de 90:10 a 10:90.

Están descritos ácidos poligioxílicos como sustancias de soporte orgánicas, por ejemplo, en los documentos EP-B 0 001 004, US 5.399.286, DE-A 41 06 355 y EP-A 0 656 914. Los grupos terminales de los ácidos poligioxílicos pueden presentar diferentes estructuras.

50 Son conocidos ácidos poliamidocarboxílicos y ácidos poliamidocarboxílicos modificados como sustancias de soporte orgánicas, por ejemplo, por los documentos EP-A 0 454 126, EP-B 0 511 037, WO-A 94/01486 y EP-A 0 581 452.

Preferentemente se usa como sustancias de soporte orgánicas también poli(ácido aspártico) o cocondensados de ácido aspártico con otros aminoácidos, ácidos mono- o dicarboxílicos C₄-C₂₅ y/o mono- o diaminas C₄-C₂₅. De forma

particularmente preferente se emplean poli(ácidos aspárticos) preparados en ácidos que contienen fósforo, modificados con ácidos mono- o dicarboxílicos C₆-C₂₂ o con mono- o diaminas C₆-C₂₂.

5 Son conocidos productos de condensación del ácido cítrico con ácidos hidroxicarboxílicos o compuestos polihidroxi como sustancias de soporte orgánicas, por ejemplo, por los documentos WO-A 93/22362 y WO-A 92/16493. Los condensados que contienen tales grupos carboxilo habitualmente tienen masas molares de hasta 10000, preferentemente de hasta 5000.

10 Entre los compuestos que sirven de blanqueantes, que suministran H₂O₂ en agua, tienen una importancia particular el perborato sódico tetrahidrato y el perborato sódico monohidrato. Otros blanqueantes útiles son, por ejemplo, percarbonato sódico, peroxopirofosfatos, perhidratos de citrato así como sales perácidas que suministran H₂O₂ o perácidos tales como perbenzoatos, peroxoftalatos, ácido dipirazelaico, ftaloiminoperoxiácido o diácido diperdodecanoico.

15 Para conseguir durante el lavado a temperaturas de 60 °C y por debajo un efecto mejorado de blanqueo, se pueden incluir activadores de blanqueo en los agentes detergentes o limpiadores. Como activadores de blanqueo se pueden emplear compuestos que dan como resultado ácidos peroxocarboxílicos alifáticos en condiciones de perhidrólisis con, preferentemente, 1 a 10 átomos de C, en particular 2 a 4 átomos de C, y/o ácido perbenzoico eventualmente sustituido. Son adecuadas sustancias que llevan grupos O- y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoilo eventualmente sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas poliáciladas, en particular tetraacetiletildiamina (TAED), derivados de triazina acilados, en particular 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), glucolurilos acilados, en particular tetracetilglucolurilo (TAGU)1 N-acilimidaz, en particular N-nonanoilsuccinimida (NOSI), sulfonatos de fenol acilados, en particular sulfonato de n-nonanoilo o isononanoilobenceno (n o iso-NOBS), anhídridos de ácido carboxílico, en particular anhídrido de ácido ftálico, alcoholes polihidroxílicos acilados, en particular triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-di-acetoxi-2,5- dihidrofurano.

25 Adicionalmente a los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar se pueden incluir también los denominados catalizadores de blanqueo en los agentes detergentes o limpiadores líquidos. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metal de transición que intensifican el blanqueo o complejos de metal de transición, tales como, por ejemplo, complejos de saleno o complejos de carbonilo con Mn, Fe, Co, Ru o Mo. También se pueden usar como catalizadores de blanqueo complejos de Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V y Cu con ligandos trípede que contienen nitrógeno así como complejos de amina con Co, Fe, Cu y Ru.

30 Como enzimas se consideran, en particular, aquellas de las clases de las hidrolasas tales como las proteasas, esterases, lipasas o enzimas de acción lipolítica, amilasas, celulasas u otras glucosilhidrolasas y mezclas de las enzimas mencionadas. Todas estas hidrolasas contribuyen en el lavado a retirar manchas, tales como manchas y agrisados que contienen proteína, grasa o almidón. Además, las celulasas y otras glucosilhidrolasas pueden contribuir mediante la eliminación de frisado y microfibrillas al mantenimiento del color y aumentar la suavidad del material textil. Para el blanqueo o para inhibir la transferencia de color se pueden emplear también oxirreductasas. Son particularmente adecuados principios activos enzimáticos obtenidos de cepas bacterianas u hongos tales como *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* y *Humicola insolens*. Preferentemente se emplean proteasas del tipo subtilisina y, en particular, proteasas que se obtienen de *Bacillus lentus*. A este respecto son de interés particular mezclas enzimáticas, por ejemplo de proteasa y amilasa o proteasa y lipasa o enzimas de acción lipolítica o proteasa y celulasa o de celulasa y lipasa o enzimas de acción lipolítica o de proteasa, amilasa y lipasa o enzimas de acción lipolítica o proteasa, lipasa o enzimas de acción lipolítica y celulasa, sin embargo, en particular mezclas que contienen proteasa y/o lipasa o mezclas con enzimas de acción lipolítica. Son ejemplos de tales enzimas de acción lipolítica las cutinasas conocidas. También han resultado adecuadas en algunos casos las peroxidases u oxidasas. A las amilasas adecuadas pertenecen, en particular, α-amilasas, iso-amilasas, pululanases y pectinasas. Como celulasas se emplean, preferentemente, celobiohidrolasas, endoglucanasas y β-glucosidasas, que se denominan también celobiasas, o mezclas de las mismas. Ya que distintos tipos de celulasas se diferencian por sus actividades CMCasa y avicelasa, mediante mezclas dirigidas de las celulasas se pueden ajustar las actividades deseadas.

45 Las enzimas pueden estar adsorbidas a vehículos para proteger las mismas contra degradación prematura. La parte de las enzimas, mezclas de enzimas o granulados de enzimas puede ser, por ejemplo, de aproximadamente el 0,1 al 5 % en peso, preferentemente del 0,12 a aproximadamente el 2,5 % en peso.

Como electrolitos del grupo de las sales inorgánicas se puede emplear una amplia cantidad de las más diversas sales. Son cationes preferidos los metales alcalinos y alcalinotérreos, son aniones preferidos los halogenuros y sulfatos. Desde el punto de vista de la técnica de la preparación se prefiere el empleo de NaCl o MgCl₂ en los agentes. La parte de electrolitos en los agentes habitualmente es del 0,5 al 5 % en peso.

55 Los disolventes no acuosos que se pueden emplear en los agentes detergentes o limpiadores líquidos proceden, por ejemplo, del grupo de los alcoholes mono- o polihidroxílicos, alcanolaminas o éter de glicol, siempre que sean miscibles con agua en el intervalo de concentraciones indicado. Preferentemente se seleccionan los disolventes de etanol, n- o i-propanol, butanoles, glicol, propan- o butanodiol, glicerina, diglicol, propil- o butildiglicol, hexilenglicol, éter de metilo de etilenglicol, éter de etilo de etilenglicol, éter de propilo de etilenglicol, éter de mono-n-butilo de

etilenglicol, éter de metilo de dietilenglicol, éter de etilo de dietilenglicol, éter de metilo, etilo o propilo de propilenglicol, éter de monometilo o etilo de dipropilenglicol, éter de monometilo o etilo de di-isopropilenglicol, metoxi-, etoxi- o butoxitriglicol, *i*-butoxi-etoxi-2-propanol, 3-metil-3-metoxibutanol, éter de *t*-butilo de propilen-glicol así como mezclas de estos disolventes. Los disolventes no acuosos se pueden emplear en los agentes detergentes o limpiadores líquidos en cantidades entre el 0,5 y el 15 % en peso, no obstante, preferentemente por debajo del 12 % en peso y en particular por debajo del 9 % en peso.

Para llevar el valor de pH de los agentes detergentes o limpiadores líquidos al intervalo deseado, puede estar indicado el empleo de ajustadores del pH. En este caso se pueden emplear todos los ácidos o álcali conocidos, siempre que su empleo no quede descartado por motivos de la técnica de aplicación o ecológicos o por motivos de la protección del consumidor. Habitualmente, la cantidad de estos ajustadores no supera el 7 % en peso de la formulación total.

Para mejorar el aspecto estético de los agentes detergentes o limpiadores líquidos se pueden teñir con colorantes adecuados. Los colorantes preferentes, cuya selección no plantea ningún tipo de dificultad para el experto, poseen una elevada estabilidad en almacenamiento e insensibilidad frente a los restantes ingredientes de los agentes y frente a luz así como ninguna afinidad marcada por fibras textiles, para no teñir las mismas.

Como inhibidores de espuma que se pueden emplear en los agentes detergentes o limpiadores líquidos se consideran, por ejemplo, jabones, parafinas o aceites de silicona que pueden estar aplicados, eventualmente, sobre materiales de soporte.

Son agentes antirredeposición adecuados, que se denominan también "repelentes de suciedad", por ejemplo, éteres de celulosa no iónicos tales como metilcelulosa y metilhidroxipropilcelulosa con una parte de grupos metoxi del 15 al 30 % en peso y de grupos hidroxipropilo del 1 al 15 % en peso, respectivamente en relación con el éter de celulosa no iónico. Son polímeros de liberación de suciedad adecuados, por ejemplo, poliésteres de poli(óxidos de etileno) con etilenglicol y/o propilenglicol y ácidos dicarboxílicos aromáticos o ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos; poliésteres de poli(óxidos de etileno) acabados en un lado con grupos terminales con alcoholes bi- y/o polihidroxílicos y ácido dicarboxílico, en particular polímeros de tereftalatos de etileno y/o tereftalatos de polietilenglicol u otros derivados modificados de manera aniónica y/o no iónica de los mismos. De los mismos son particularmente preferidos los derivados sulfonados de los polímeros de ácido ftálico y ácido tereftálico. Tales poliésteres son conocidos, por ejemplo, por los documentos US 3.557.039, GB-A 11 54 730, EP-A 0 185 427, EP-A 0 241 984, EP-A 0 241 985, EP-A 0 272 033 y US-A 5.142.020. Otros polímeros de liberación de suciedad adecuados son polímeros de injerto o copolímeros anfífilos de ésteres de vinilo y/o acrílico sobre poli(óxidos de alquileno) (compárese con los documentos US 4.746.456, US 4.846.995, DE-A 37 11 299, US 4.904.408, US 4.846.994 y US 4.849.126) o celulosas modificadas tales como, por ejemplo, metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa o carboximetilcelulosa.

Los iluminadores ópticos (los denominados "blanqueadores ópticos") se pueden añadir a los agentes detergentes o limpiadores líquidos para eliminar agrisados y amarilleamientos de las formaciones planas textiles tratadas. Estas sustancias se fijan sobre la fibra y causan una iluminación y efecto de blanqueo simulado al transformar la radiación ultravioleta invisible en luz visible de onda más larga, irradiándose la luz ultravioleta absorbida de la luz solar como fluorescencia débilmente azulada y resultando con el tono amarillo de la ropa agrisada o amarilleada un blanco puro. Los compuestos adecuados proceden, por ejemplo, de las clases de sustancias de los ácidos 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónico (ácidos flavónicos), 4,4'-diestiril-bifenileno, metilumbeliferonas, cumarinas, dihidroquinolinonas, 1,3-diarilpirazolininas, imidas de ácido naftalénico, sistemas de benzoxazol, bencisoxazol y bencimidazol así como los derivados de pireno sustituidos por heterociclos. Los iluminadores ópticos se emplean habitualmente en cantidades entre el 0,03 y el 0,3 % en peso con respecto al agente terminado.

Los inhibidores de agrisado tienen la función de mantener suspendida en el baño la suciedad desprendida de la fibra y evitar, de este modo, la re-fijación de la suciedad. Para esto son adecuados coloides solubles en agua de naturaleza la mayoría de las veces orgánica, por ejemplo, cola, gelatina, sales de ácidos étersulfónicos del almidón o de la celulosa o sales de ésteres de ácido sulfúrico ácidos de la celulosa o del almidón. También son adecuadas para este fin poliamidas solubles en agua que contienen grupos ácidos. Además se pueden usar preparados de almidón solubles y productos de almidón diferentes a los mencionados anteriormente, por ejemplo, almidón degradado, almidones de aldehído, etc. También se puede usar polivinilpirrolidona. Sin embargo, preferentemente se emplean éteres de celulosa, tales como carboximetilcelulosa (sal de Na), metilcelulosa, hidroxialquilcelulosa y éteres mixtos tales como metilhidroxietilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, metilcarboximetilcelulosa y sus mezclas en cantidades del 0,1 al 5 % en peso con respecto a los agentes.

Ya que las formaciones planas textiles, en particular de rayón, viscosilla, algodón y sus mezclas, pueden tender a arrugarse, debido a que las fibras individuales son sensibles a doblamiento, plegado, prensado y apriete transversalmente con respecto a la dirección de la fibra, los agentes pueden contener agentes antiarrugas sintéticos. A esto pertenecen, por ejemplo, productos sintéticos a base de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, amidas de ácidos grasos, ésteres de alquilol graso, amidas de alquilol graso o alcoholes grasos que la mayoría de las veces se han hecho reaccionar con óxido de etileno, o productos a base de lecitina o ésteres de ácido fosfórico modificados.

Para combatir microorganismos, los agentes detergentes o limpiadores líquidos pueden contener principios activos antimicrobianos. En este caso se diferencia, dependiendo del espectro antimicrobiano y del mecanismo de acción, entre bacteriostáticos y bactericidas, fungistáticos y fungicidas, etc. Son sustancias importantes de estos grupos, por ejemplo, cloruros de benzalconio, sulfonatos de alquilarilo, fenoles halogenados y fenolmercuriacetato.

- 5 Para evitar cambios indeseados causados por la acción de oxígeno y otros procesos oxidativos en los agentes detergentes o limpiadores líquidos y/o las formaciones planas textiles tratadas, los agentes pueden contener antioxidantes. A esta clase de compuestos pertenecen, por ejemplo, fenoles sustituidos, hidroquinonas, brencatequinas y aminas aromáticas así como sulfuros orgánicos, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos.
- 10 Una mayor comodidad de uso puede resultar a partir del uso adicional de antiestáticos que se añaden adicionalmente a los agentes. Los antiestáticos amplían la conductividad superficial y, por tanto, posibilitan una descarga mejorada de las cargas formadas. Los antiestáticos externos por norma general son sustancias con al menos un ligando de molécula hidrófilo y aplican sobre las superficies una película más o menos higroscópica. Estos antiestáticos la mayoría de las veces con actividad interfacial se pueden clasificar en antiestáticos que contienen nitrógeno (aminas, amidas, compuestos de amonio cuaternario), que contienen fósforo (ésteres de ácido fosfórico) y que contienen azufre (sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo). Están descritos antiestáticos externos, por ejemplo, en las solicitudes de patente FR 1.156.513, GB 873 214 y GB 839 407. Los cloruros de lauril-(o estearil)-dimetilbencilamonio desvelados aquí son adecuados como antiestáticos para formaciones planas textiles o como aditivo para agentes detergentes, consiguiéndose adicionalmente un efecto de avivamiento.
- 15
- 20 Para mejorar la capacidad de absorción de agua, la re-humectabilidad de las formaciones planas textiles tratadas y para facilitar el planchado de las formaciones planas textiles tratadas pueden emplearse en los agentes detergentes o limpiadores líquidos, por ejemplo, derivados de silicona. Estos mejoran adicionalmente el comportamiento de eliminación por enjuagado de los agentes gracias a sus propiedades inhibidoras de espuma. Son derivados de silicona preferidos, por ejemplo, polidialquil- o alquilarilsiloxanos en los que los grupos alquilo presentan de uno a cinco átomos de C y están completa o parcialmente fluorados. Son siliconas preferidas polidimetilsiloxanos que, eventualmente, pueden estar derivatizados y entonces tienen funcionalidad amino o están cuaternizados o que presentan enlaces Si-OH, Si-H y/o Si-Cl. Las viscosidades de las siliconas preferidas se encuentran a 25 °C en el intervalo entre 100 y 100 000 mPas, pudiendo emplearse las siliconas en cantidades entre el 0,2 y el 5 % en peso con respecto a todo el agente.
- 25
- 30 Finalmente, los agentes detergentes o limpiadores líquidos pueden contener también absorbedores UV que se fijan sobre las formaciones planas textiles tratadas y que mejoran la resistencia a la luz de las fibras. Los compuestos que presentan estas propiedades deseadas son, por ejemplo, los compuestos eficaces mediante desactivación sin radiación y derivados de la benzofenona con sustituyentes en posición 2 y/o 4. Además también son adecuados benzotriazoles sustituidos, acrilatos sustituidos con fenilo en posición 3 (derivados de ácido cinámico), eventualmente con grupos ciano en posición 2, salicilatos, complejos de Ni orgánicos así como sustancias naturales, tales como umbeliferona y el ácido urocánico propio del cuerpo.
- 35

Para evitar la descomposición catalizada por metales pesados de determinados ingredientes de agente detergente, se pueden emplear sustancias que complejan metales pesados. Son complejantes adecuados de metales pesados, por ejemplo, las sales de metal alcalino del ácido etilendiamintetraacético (EDTA), del ácido nitrilotriacético (NTA) o del ácido metilglicindiacético (MGDA) así como sales de metal alcalino de polielectrolitos aniónicos tales como polimaleatos y polisulfonatos.

40

Una clase preferida de complejantes son los fosfonatos que están contenidos en agentes detergentes o limpiadores líquidos preferentes en cantidades del 0,01 al 2,5 % en peso, preferentemente del 0,02 al 2 % en peso y en particular del 0,03 al 1,5 % en peso. A estos compuestos preferidos pertenecen, en particular, organofosfonatos tales como, por ejemplo, ácido 1-hidroxietan-1, 1-difosfónico (HEDP), ácido aminotri(metilenfosfónico), (ATMP), ácido dietilen-triamin-penta(metilenfosfónico) (DTPMP o DETPMP) así como ácido 2-fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (PBS-AM), que se emplean la mayoría de las veces en forma de sus sales de amonio o de metal alcalino.

45

Los agentes detergentes o limpiadores líquidos acuosos obtenidos no presentan ningún sedimento; en una forma de realización preferida son transparentes o al menos translúcidos. Preferentemente, los agentes detergentes o limpiadores líquidos acuosos presentan una transmisión de la luz visible de al menos el 30 %, preferentemente del 50 %, de forma particularmente preferente del 75 %, mucho más preferentemente del 90 %. Como alternativa, los espesantes de acuerdo con la invención se pueden incluir en agentes detergentes o limpiadores opacos.

50

Además de estos constituyentes, un agente detergente o limpiador acuoso puede contener partículas dispersadas, cuyo diámetro a lo largo de su mayor extensión en el espacio es de 0,01 a 10 000 µm.

- 55 Pueden ser partículas microcápsulas al igual que granulados, combinados y perlas con fragancia, prefiriéndose las microcápsulas.

Por el término "microcápsula" se entiende agregados que contienen al menos un núcleo sólido o líquido que está envuelto por al menos una envoltura continua, en particular una envoltura de un polímero o polímeros.

Habitualmente se trata de fases líquidas o sólidas finamente dispersas envueltas con polímeros formadores de película, durante cuya preparación los polímeros precipitan después de la emulsión y coacervación o polimerización interfacial sobre el material a envolver. Las cápsulas microscópicamente pequeñas se pueden secar como polvo. Además de microcápsulas de un núcleo son conocidos también agregados de varios núcleos, denominados también microesferas, que contienen dos o más núcleos distribuidos en el material de envoltura continuo. Además, las microcápsulas de uno o varios núcleos pueden estar rodeadas por una segunda, tercera, etc. envoltura adicional. Se prefieren microcápsulas de un núcleo con una envoltura continua. La envoltura puede estar compuesta de materiales naturales, semisintéticos o sintéticos. Son materiales de envoltura naturales, por ejemplo, goma arábiga, agar agar, agarosa, maltodextrina, ácido algínico o sus sales, por ejemplo, alginato de sodio o calcio, grasas y ácidos grasos, alcohol cetílico, colágeno, quitosano, lecitinas, gelatina, albúmina, goma laca, polisacáridos tales como almidón o dextrano, sacarosa y ceras. Son materiales de envoltura semisintéticos, entre otros, celulosa químicamente modificadas, en particular ésteres y éteres de celulosa, por ejemplo, acetato de celulosa, etilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y carboximetilcelulosa así como derivados de almidón, en particular éteres y ésteres de almidón. Son materiales de envoltura sintéticos, por ejemplo, polímeros tales como poliacrilatos, poliamidas, alcohol polivinílico o polivinilpirrolidona. En el interior de las microcápsulas pueden incluirse componentes (= principios activos) sensibles, química o físicamente incompatibles así como volátiles del agente detergente o limpiador líquido acuoso con estabilidad en almacenamiento y transporte. En las microcápsulas pueden encontrarse, por ejemplo, iluminadores ópticos, tensioactivos, complejantes, blanqueadores, activadores del blanqueo, colorantes y aromas, antioxidantes, ayudantes, enzimas, estabilizadores enzimáticos, principios activos antimicrobianos, inhibidores del agrisado, agentes antirredeposición, ajustadores del pH, electrolitos, inhibidores de espuma y absorbedores de UV.

Las microcápsulas pueden contener además tensioactivos catiónicos, vitaminas, proteínas, conservantes, intensificadores de la fuerza de lavado o agentes de brillo perla. Las cargas de las microcápsulas pueden ser sólidos o líquidos en forma de soluciones o emulsiones o suspensiones.

Las microcápsulas pueden presentar, en el marco debido a la preparación, una forma discrecional, sin embargo, preferentemente aproximadamente esféricas. Su diámetro a lo largo de su mayor extensión en el espacio, dependiendo de los componentes contenidos en su interior y la aplicación, puede encontrarse entre 0,01 μm (visualmente no reconocible como cápsula) y 10 000 μm . Se prefieren microcápsulas visibles con un diámetro en el intervalo de 100 μm a 7 000 μm , en particular de 400 μm a 5 000 μm . Las microcápsulas se pueden obtener según procedimientos conocidos, adquiriendo la mayor importancia la coacervación y la polimerización interfacial. Como microcápsulas se pueden emplear todas las microcápsulas estables a tensioactivo disponibles en el mercado, por ejemplo los productos comerciales (entre paréntesis está indicado, respectivamente, el material de envoltura) Hallcrest Microcapsules (gelatina, goma arábiga), Coletica Thalaspheeres (colágeno marítimo), Lipotec Millicapseln (ácido algínico, agar-agar), Induchem Unispheres (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa); Unicerin C30 (lactosa, celulosa microcristalina, hidroxipropilmetilcelulosa), Kobo Glycospheres (almidón modificado, éster de ácido graso, fosfolípidos), Softspheres (agar agar modificado) y Kuhs Probiol Nanospheres (fosfolípidos).

Como alternativa se pueden emplear también partículas que no presentan ninguna estructura de núcleo-envoltura, sino que en las cuales está distribuido el principio activo en una matriz de un material formador de matriz. Tales partículas se denominan también "motas".

Un material preferente formador de matriz es alginato. Para la preparación de motas basadas en alginato se añade gota a gota una solución acuosa de alginato que contiene también el principio activo a incluir o los principios activos a incluir y a continuación se endurece en un baño de precipitación que contiene iones Ca^{2+} o iones Al^{3+} .

Como alternativa, en lugar de alginato se pueden emplear otros materiales formadores de matriz. Los ejemplos de materiales formadores de matriz comprenden polietilenglicol, polivinilpirrolidona, polimetacrilato, polilisina, poloxámero, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, poli(óxido de etileno), polietoxioxazolona, albúmina, gelatina, goma arábiga, quitosano, celulosa, dextrano, Ficoll®, almidón, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, ácido hialurónico, carboximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, quitosano desacetilado, sulfato de dextrano y derivados de estos materiales. La formación de matriz se realiza en estos materiales, por ejemplo, a través de gelificación, interacciones polianión-policación o interacciones polielectrolito-ión de metal. La preparación de partículas con estos materiales formadores de matriz en sí es conocida.

Las partículas se pueden dispersar de manera estable en los agentes detergentes o limpiadores líquidos acuosos. De manera estable significa que los agentes a temperatura ambiente y a 40 °C a lo largo de un periodo de tiempo de al menos 4 semanas y, preferentemente, de al menos 6 semanas son estables, sin que los agentes formen crema o sedimenten. Los espesantes de acuerdo con la invención causan, debido al aumento de la viscosidad, una ralentización cinética de la sedimentación de las partículas y, por tanto, su estabilización en el estado de flotación.

La liberación de los principios activos de las microcápsulas o motas se realiza, habitualmente, durante la aplicación de los agentes que contienen las mismas mediante destrucción de la envoltura o de la matriz como consecuencia de influencia mecánica, térmica, química o enzimática.

Los agentes detergentes o limpiadores de acuerdo con la invención se pueden usar para la limpieza de formaciones planas textiles y/o superficies duras. Los agentes limpiadores de acuerdo con la invención pueden estar presentes en forma de un detergente para vajillas manual o a máquina, limpiadores multiuso para superficies no textiles, por ejemplo, de metal, madera lacada o plástico, o agentes limpiadores para artículos cerámicos tales como porcelana, azulejos, baldosas. Los agentes detergentes o limpiadores pueden formularse de manera líquida o pastosa.

Para la preparación de los agentes detergentes o limpiadores líquidos se pueden combinar entre sí los tensioactivos, el espesante asociativo y los componentes facultativos en un orden discrecional. Por ejemplo, los componentes ácidos, tales como, por ejemplo, los sulfonatos de alquilo lineales, ácido cítrico, ácido bórico, ácido fosfónico, los sulfatos de éter de alcohol graso, etc. se pueden disponer y se pueden añadir los tensioactivos no iónicos. A continuación se añade una base, tal como, por ejemplo, NaOH, KOH, trietanolamina o monoetanolamina seguido del ácido graso, en caso de que esté presente. Después se añaden a la mezcla los restantes ingredientes y los disolventes del agente detergente o limpiador líquido acuoso. Después se añade el espesante asociativo de acuerdo con la invención y eventualmente se corrige el valor de pH, por ejemplo, a un valor de 8 a 9,5.

Una ventaja particular de los espesantes asociativos de acuerdo con la invención consiste en que son adecuados para la inclusión posterior en una formulación previa de agente detergente o limpiador (post-adición). Una inclusión posterior de la dispersión de espesante facilita el desarrollo de la producción y es ventajosa, ya que los agentes detergentes o limpiadores obtienen solo en un estadio tardío de su producción una elevada viscosidad. Permite un ajuste dirigido de la viscosidad. Ya que la manipulación, por ejemplo, el bombeo, mezcla u homogeneización de líquidos de baja viscosidad se realiza de manera más rápida y sencilla, una formulación previa de baja viscosidad se puede preparar con un menor tiempo de preparación y reducido gasto energético.

Habitualmente, con la inclusión posterior de espesantes pueden aparecer con mayor frecuencia incompatibilidades con los demás constituyentes de los agentes detergentes o limpiadores que pueden conducir a una generación insuficiente de viscosidad y/o transparencia empeorada. Sorprendentemente, tales incompatibilidades no aparecen con los espesantes asociativos de acuerdo con la invención.

Eventualmente, para finalizar se pueden añadir partículas a dispersar y distribuirse mediante mezcla homogéneamente en el agente detergente o limpiador líquido acuoso.

La invención se aclara con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo comparativo 1

La preparación de copolímero se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación. La dispersión acuosa de polímero resultante contenía los copolímeros en su forma ácida.

En un aparato de agitación, compuesto de un recipiente HWS de 4 litros con agitador de anclas cruzadas (150 rpm), condensador de reflujo, termosensor interno y estación de dosificación se mezclaron como capa inicial 736,73 g de agua desalinizada (agua CD) y 10,71 g de emulsionante Texapon NSO (sulfato de éter de laurilo sódico; al 28 % en agua).

A esta solución se añadieron a 75 °C 4,23 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato sódico y se agitó durante 5 minutos la mezcla a 75 °C. Después, a 75 °C con agitación adicional se dosificó una emulsión compuesta de 457,04 g de agua completamente desalinizada (agua CD), los monómeros (183,67 g de ácido metacrílico y 360 g de acrilato de etilo, 15 g de Lutensol AT 25 metacrilato [= metacrilato de (C₁₆₋₁₈)-(OE)₂₅], 45 g de metacrilato de metilo) y 10,71 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua durante 2 horas así como, al mismo tiempo, 12,06 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato sódico durante 2 horas de manera uniforme. A continuación, la mezcla de reacción se continuó agitando durante 1 hora a 75 °C y después se llevó a temperatura ambiente. A temperatura ambiente se añadieron 0,3 g de una solución al 4 % de Dissolvine E-FE-6 (solución salina de hierro (II)) y 12 g de una solución al 5 % de peróxido de hidrógeno y 90 g de una solución al 1 % de ácido ascórbico durante 30 min de manera uniforme. Se obtuvo una dispersión acuosa de polímero con un contenido de sólidos del 31 %.

Las dispersiones de espesante asociativo indicadas en la siguiente Tabla 1 se prepararon de forma análoga de acuerdo con los Ejemplos Comparativos 2 y 3.

Ejemplo 1

En un aparato de agitación compuesto de un recipiente HWS de 4 litros con agitador de anclas cruzadas (150 rpm), condensador de reflujo, termosensor interno y estación de dosificación se mezclaron como capa inicial 736,73 g de agua desalinizada (agua CD) y 10,71 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua.

A esta solución se añadieron a 75 °C 4,23 g de una solución al 7 % acuosa de peroxodisulfato sódico y se continuó agitando durante 5 minutos la mezcla a 75 °C. Después se dosificaron a 75 °C con agitación adicional la emulsión compuesta de 457,04 g de agua completamente desalinizada (agua CD), 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, 45 g de metacrilato de metilo) y 10,71 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua durante 2 horas así como, al mismo

ES 2 449 747 T3

5 tiempo, 12,06 g de solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato sódico durante 2 horas de manera uniforme (combinar emulsión y alimentación de NaPS). A continuación se agitó a 75 °C la mezcla de reacción todavía durante 1 hora y después se llevó a temperatura ambiente. A temperatura ambiente se añadieron 0,3 g de una solución al 4 % de Dissolvine E-FE-6 y 12 g de una solución al 5 % de peróxido de hidrógeno y se dosificaron uniformemente 90 g de una solución al 1 % de ácido ascórbico durante 30 min. Se obtuvo una dispersión acuosa de polímero con un contenido de sólidos del 31 %.

10 Las restantes dispersiones de espesante asociativo indicadas en la siguiente Tabla 1, Ejemplo 2 a Ejemplo 9, se prepararon de forma análoga, incluyéndose el contenido aumentado del monómero hidrófobo acrilato de butilo a costa del acrilato de etilo. Las indicaciones de cantidades para las sustancias de uso están indicadas en partes por 100 partes de monómero reactivo (parts per hundred monomers; pphm). Para la caracterización de la dispersión se midieron los siguientes valores:

Contenido de sólidos: la dispersión se secó durante 30 min a 140 °C y se determinó el contenido de sólidos en porcentaje a partir de la relación residuo seco a pesada.

15 Tamaño de partícula: la dispersión se diluyó al 0,01 % y se midió el tamaño de partícula mediante dispersión de luz en el dimensionador de partículas de alto rendimiento 5001 (HPPS) de la empresa Malvern Instruments.

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

Tabla 1:

Dispersión de espesante	Comparación 1	Comparación 2	Comparación 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Acrilato de <i>n</i> -butilo (pphm)	0	0	0	10	15	20	30
Acrilato de etilo (pphm)	60	60	60	50	45	40	30
Ácido metacrílico (pphm)	30	30	30	30	30	30	30
Lutensol AT 25 metacrilato al 25 % en MMA (pphm)	10	10	10	10	10	10	10
Texapon NSO	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5
Capa inicial/alimentación de E (pphm)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Capa inicial de NaPS (pphm)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
Alimentación de NaPS (pphm)	75	90	80	75	75	75	75
Temp. de polimerización (°C)	2	2	2	2	2	2	2
Duración de alimentación de emulsión (h)	30,2	30,2	30,0	30,4	30,1	30,5	30,5
Contenido de sólidos (%)	66	61	66	62	67	63	59
Tamaño de partícula (nm)	98	98	98	98	97	98	98
PL - al 0,01 % (%)							

Tabla 1 (continuación):

Dispersión de espesante	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Acrilato de <i>n</i> -butilo (pphm)	45	60	15	15	15
Acrilato de etilo (pphm)	15	0	45	45	45
Ácido metacrílico (pphm)	30	30	30	30	30
Lutensol AT 25 metacrilato al 25 % en MMA (pphm)	10	10	10	10	10
Texapon NSO	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5
Capa inicial/alimentación de E (pphm)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Capa inicial de NaPS (pphm)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,1
Alimentación de NaPS (pphm)	75	75	75	70	75
Temp. de polimerización (°C)	2	2	5	6	6
Duración de alimentación de emulsión (h)	29,9	29,8	30,1	30,5	30,3
Contenido de sólidos (%)	75	79	65	68	56
Tamaño de partícula (nm)	96	97	99	97	98
PL - al 0,01 % (%)					

Ejemplo 10:

En un aparato de agitación compuesto de un recipiente HWS de 4 litros con agitador de anclas cruzadas (150 rpm), condensador de reflujo, termosensor interno y estación de dosificación se mezclaron como capa inicial 1129,41 g de agua desalinizada (agua CD) y 19,11 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua.

- 5 A esta solución a 75 °C se añadió una parte de 25,99 g de una solución acuosa al 7 % de peroxodisulfato sódico y se agitó durante 5 minutos a 75 °C la mezcla. Después, a 75 °C con agitación adicional se dosificó la emulsión compuesta de 1000 g de agua completamente desalinizada (agua CD), los monómeros (327,55 g de ácido metacrílico y 321 g de acrilato de etilo, 321 g de acrilato de *n*-butilo, 26,75 g de Lutensol AT 25 metacrilato, 80,25 g de metacrilato de metilo), el emulsionante (38,21 g de Texapon NSO al 28 % en agua) durante 2 horas de manera uniforme.
- 10 A continuación se continuó agitando la mezcla de reacción todavía durante 1 h a 75 °C y después se llevó a temperatura ambiente. A temperatura ambiente se añadieron 0,54 g de una solución al 4 % de Dissolvine E-FE-6 y 21,4 g de una solución al 5 % de peróxido de hidrógeno y 160,5 g de una solución al 1 % de ácido ascórbico durante 30 min de manera uniforme. Se obtuvo una dispersión acuosa de polímero con un contenido de sólidos del 31 %.

- 15 Las restantes dispersiones de espesante asociativo indicadas en la siguiente Tabla 2 de acuerdo con el ejemplo 11 al ejemplo 16 se prepararon de manera análoga.

Tabla 2:

Dispersión de espesante	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Acrilato de <i>n</i> -butilo (pphm)	30	30	30	30	30	30	30
Acrilato de etilo (pphm)	30	30	30	30	30	30	30
Ácido metacrílico (pphm)	30	30	30	30	30	30	30
Lutensol AT 25 metacrilato al 25 % en MMA (pphm)	10	10	10	10	10	10	10
Texapon NSO C. inicial/alim. de E (pphm)	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1
C. inicial de NaPS (pphm)	0,19	0,15	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
Alim. de NaPS (pphm)							
Conc. de capa inicial (%)	0,47	0,46	0,4	0,35	0,3	0,75	1
Temp. de polimerización (°C)	75	75	75	75	75	75	75
Contenido de sólidos (%)	31,1	30,9	30,7	30,9	30,9	30,9	30,9
Tamaño de partícula (nm)	61	60	61	59	56	68	71
PL - al 0,01 % (%)	97	97	98	95	98	97	97

Ejemplo 17:

- 20 En un aparato de agitación compuesto de un recipiente HWS de 4 litros con agitador de anclas cruzadas (150 rpm), condensador de reflujo, termosensor interno y estación de dosificación se mezclaron como capa inicial 250,5 g de agua desalinizada (agua CD), 8,93 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua y 0,63 g de una solución al 4 % de Dissolvine E-FE-6 (solución salina de hierro (II)) en agua. La capa inicial se enjuagó con nitrógeno.

- 25 A esta solución se añadieron a 70 °C 5 g de una solución al 5 % de peróxido de hidrógeno y 3 g de una solución acuosa al 0,25 % de ácido ascórbico y se agitó la mezcla a 70 °C durante 5 minutos. Después, a 70 °C con agitación adicional se dosificó una emulsión de 1098,86 g de agua CD, monómeros (153,06 g de ácido metacrílico, 75 g de acrilato de etilo, 225 g de acrilato de *n*-butilo, 12,5 g de Lutensol AT 25 metacrilato [= metacrilato de (C₁₆₋₁₈)-(OE)₂₅], 37,5 g de metacrilato de metilo) y 8,93 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua durante 4 horas de manera uniforme. Al mismo tiempo se dosificaron 16 g de una solución al 2,5 % de hidroperóxido de *t*-butilo y 27 g de una solución acuosa al 0,25 % de ácido ascórbico durante 4,25 horas de manera uniforme. A continuación, la mezcla de reacción se agitó todavía durante 15 minutos a 70 °C y después se llevó a temperatura ambiente.

- 30 A temperatura ambiente se añadieron 10 g de una solución al 5 % de peróxido de hidrógeno y 75 g de una solución al 1 % de ácido ascórbico de manera uniforme durante 30 minutos. Se obtuvo una dispersión acuosa de polímero con un contenido de sólidos de aproximadamente el 25 %.

Las restantes dispersiones de espesante asociativo indicadas en la siguiente Tabla 3 de acuerdo con el Ejemplo 18 al Ejemplo 22 se prepararon de forma análoga, iniciándose en los Ejemplos 20 a 22 la alimentación de la solución de hidroperóxido de *t*-butilo 15 minutos después del comienzo de la alimentación de emulsión de monómeros y ácido ascórbico y dosificándose durante 4 horas de manera uniforme.

5

Tabla 3:

Dispersión de espesante	Ejemplo 17 GK1355/1896	Ejemplo 18 1892	Ejemplo 19 1893	Ejemplo 20 1901	Ejemplo 21 1904	Ejemplo 22 1905
Acrilato de <i>n</i> -butilo (pphm)	45	15	30	15	15	15
Acrilato de etilo (pphm)	15	45	30	45	45	45
Ácido metacrílico (pphm)	30	30	30	30	30	30
Lutensol AT 25 metacrilato al 25 % en MMA (pphm)	10	10	10	10	10	10
Texapon NSO Capa inicial/alimentación de E (pphm)	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5
Peróxido de hidrógeno (pphm)	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1
Hidroperóxido de <i>t</i> -butilo (pphm)	0,075	0,075	0,075	0,075	0,050	0,025
Ácido ascórbico (pphm)	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Temp. de polimerización (°C)	70	70	70	70	70	70
Contenido de sólidos (%)	24,0	24,4	24,5	24,3	25,0	24,7
Tamaño de partícula (nm)	82	79	72	66	76	74
PL - al 0,01 % (%)	96	96	97	99	97	97

Ejemplo 23:

En un aparato de agitación compuesto de un recipiente HWS de 4 litros con agitador de anclas cruzadas (150 rpm), condensador de reflujo, termosensor interno y estación de dosificación se mezclaron como capa inicial 715,66 g de agua desalinizada (agua CD) y 10,71 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua. La capa inicial se enjuagó con nitrógeno.

A esta solución se añadió a 60 °C una parte de 12 g de una solución acuosa al 2,5 % de peroxodisulfato sódico y se agitó la mezcla a 60 °C durante 5 minutos. Después, a 60 °C con agitación adicional se añadió una emulsión de 457,04 g de agua CD, monómeros (183,67 g de ácido metacrílico, 270 g de acrilato de etilo, 90 g de acrilato de *n*-butilo, 15 g de Lutensol AT 25 metacrilato [= metacrilato de (C₁₆₋₁₈)-(OE)₂₅], 45 g de metacrilato de metilo) y 10,71 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua durante 2 horas así como, al mismo tiempo, 12 g de una solución acuosa al 2,5 % de peroxodisulfato sódico (alimentación de monómeros y peroxodisulfato sódico combinados) y 12 g de una solución acuosa al 1 % de ácido ascórbico durante 3 horas de manera uniforme. A continuación, la mezcla de reacción se agitó todavía durante 30 minutos a 60 °C y después se llevó a temperatura ambiente.

A temperatura ambiente se añadieron 0,3 g de una solución al 4 % de Dissolvine E-FE-6 (solución salina de hierro (II)) y 12 g de una solución al 5 % de peróxido de hidrógeno y 90 g de una solución al 1 % de ácido ascórbico durante 30 minutos de manera uniforme. Se obtuvo una dispersión acuosa de polímero con un contenido de sólidos de aproximadamente el 31 %.

Las restantes dispersiones de espesante asociativo indicadas en la siguiente Tabla 4 de acuerdo con el Ejemplo 24 al Ejemplo... se prepararon de manera análoga.

25

Tabla 4:

Dispersión de espesante	Ejemplo 23 GK1355/1888	Ejemplo 24 1884	Ejemplo 25 1859	Ejemplo 26 1882	Ejemplo 27 1881	Ejemplo 28 1880
Acrilato de <i>n</i> -butilo (pphm)	15	15	15	15	15	15
Acrilato de etilo (pphm)	45	45	45	45	45	45
Ácido metacrílico (pphm)	30	30	30	30	30	30
Lutensol AT 25 metacrilato al 25 % en MMA (pphm)	10	10	10	10	10	10
Texapon NSO Capa inicial/alimentación de E (pphm)	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5	0,5/0,5
C. inicial de NaPS/alim. (pphm)	0,05/0,05	0,04/0,11	0,05/0,14	0,07/0,21	0,11/0,31	0,02/0,17
Ácido ascórbico (pphm)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Temp. de polimerización (°C)	60	60	60	60	60	70
Contenido de sólidos (%)	30,4	30,3	29,7	30,2	30,1	29,4
Tamaño de partícula (nm)	75	66	69	75	86	65
PL - al 0,01 % (%)	97	98	98	97	95	97

Preparación de un agente detergente líquido

Se prepararon las siguientes formulaciones madre (% en peso con respecto a la formulación final):

	Formulación 1	Formulación 2
Lutensit A-LBS (99 %; sulfonato de alquilo lineal en forma ácida)	17,92	13,44
Lutensol AO 7 (tensoactivo 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 constituyentes se mezclaron y se rellenaron con agua al 90 % en peso, es decir, quedó un hueco de formulación del 10 % en peso. Las formulaciones madre se ajustaron con KOH a pH 8,6.

- 10 Para las formulaciones de referencia (no espesadas) se rellenaron las formulaciones madre con agua al 100 % en peso. Para las formulaciones de ensayo espesadas se rellenaron las formulaciones madre con dispersión de espesante y agua de tal manera que, teniendo en cuenta el contenido de sólidos de la dispersión, se ajustó una concentración de espesante del 1,5 % en peso con respecto a la formulación final. Antes de la medición de la viscosidad se dejó reposar las formulaciones al menos durante 5 horas.

La viscosidad de baja cizalla se midió teniendo en cuenta las especificaciones según DIN 51550, DIN 53018, DIN 53019 con el viscosímetro Brookfield Modelo RV-03 con una velocidad de giro de 20 revoluciones por minuto con el husillo N° 62 a 20 °C. La viscosidad de las formulaciones de referencia no espesadas ascendió a 128 mPas (Formulación 1) o 112 mPas (Formulación 2).

- 15 La transmisión se midió en % a 440 nm a 23 °C. Los valores hallados están indicados como valor en porcentaje con respecto a la transmisión de la formulación de referencia no espesada.

Los resultados están resumidos en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5: valoración en cuanto a la técnica de aplicación de las dispersiones de espesante: Formulación 1 con el 1,5 % en peso de espesante

	Comparación 1	Comparación 2	Comparación 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Transmisión (%)	92	91	90	98	98	98	98	96	93	97	98	98
Viscosidad de baja cizalla (mPas)	880	704	800	976	1056	1110	1100	1100	1000	944	944	976

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Transmisión (%)	100	100	100	100	100	100	100
Viscosidad de baja cizalla (mPas)	1008	1072	992	1008	912	1040	1104

Tabla 5 (continuación): valoración en cuanto a la técnica de aplicación de las dispersiones de espesante: Formulación 1 con el 1,5 % en peso de espesante

	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28
Transmisión (%)	96	97	97	98	94	99	97	98	98	97	97	98
Viscosidad de baja cizalla (mPas)	1716	1200	1968	1291	1033	1552	1150	1150	1037	1408	1293	1067

Tabla 6: valoración en cuanto a la técnica de aplicación de las dispersiones de espesante: Formulación 2 con el 1,5 % en peso de espesante

	Comparación 1	Comparación 2	Comparación 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Transmisión (%)	88	87	86	97	98	98	98	96	94	96	97	98
Viscosidad de baja cizalla (mPas)	756	800	896	1456	1392	1392	1456	1456	1296	1312	1168	1184

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
Transmisión (%)	100	100	100	100	100	100	100
Viscosidad de baja cizalla (mPas)	1360	1312	1296	1328	1184	1392	1450

Tabla 6 (continuación): valoración en cuanto a la técnica de aplicación de las dispersiones de espesante: Formulación 2 con el 1,5 % en peso de espesante

	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28
Transmisión (%)	97	99	98	99	96	100	97	98	98	98	99	98
Viscosidad de baja cizalla (mPas)	2060	1440	1440	2362	1549	1240	1862	1380	1380	1244	1690	1280

ES 2 449 747 T3

Se observa que los Ejemplos Comparativos 1 a 3, que no contienen nada de acrilato de *n*-butilo, muestran una formación insuficiente de viscosidad. Se ve además que los Ejemplos 10 a 16, en los que se dispuso por completo el iniciador de la polimerización, además de un elevado rendimiento de espesamiento muestran una transparencia mejorada en el agente detergente líquido.

- 5 Se examinó la idoneidad de distintos modificadores de la reología disponibles en el mercado (espesantes asociativos acrílicos del tipo HASE (emulsión expansible en álcali, modificada hidrófobamente)) para la inclusión posterior (post-adición). Para esto se rellenó la anterior Formulación madre 2 con espesante y agua de tal manera que, teniendo en cuenta el contenido de sólidos del espesante, se ajustó a una concentración de espesante del 1,5 % en peso con respecto a la formulación final. El Ejemplo 16 está indicado también para la comparación.

	Ejemplo 16	Acusol 820 ¹⁾	Carbopol Aqua 30 ²⁾	Alcoguard 5800 ³⁾
Transmisión (%)	100	67	42	50
Viscosidad de baja cizalla (mPas)	1450	624	512	512
1) Acusol 820, emulsión de polímero acrílico soluble en álcali, modificado de manera hidrófoba; líquido, aproximadamente 30 % de contenido activo; Rohm und Haas 2) Carbopol, polímero de emulsión acrílico expansible con álcali ligeramente reticulado, líquido, aproximadamente el 30 % de contenido activo; Noveon 3) Alcoguard 5800, modificador de la reología acrílico asociativo, líquido, aproximadamente el 30 % de contenido activo; Alco Chemical				

10

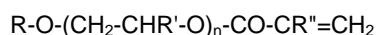
REIVINDICACIONES

1. Espesante asociativo que contiene una dispersión acuosa de un copolímero soluble en álcali con unidades introducidas mediante polimerización

- 5 a) del 10 al 75 % en peso de al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
 b) de al menos un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico,
 c) de al menos un metacrilato de alquilo C₁-C₂,
 d) de al menos un acrilato de alquilo C₂-C₄, siendo la longitud de cadena de alquilo, promediada a través del número de los grupos alquilo del acrilato de alquilo, de 2,1 a 4,0.

10 2. Espesante asociativo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero contiene además unidades introducidas mediante polimerización de un monómero etilénicamente poliinsaturado.

3. Espesante asociativo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico presenta la fórmula general



- 15 en la que R representa alquilo C₆-C₃₀,
 R' representa hidrógeno o metilo,
 R'' representa hidrógeno o metilo y
 n representa un número entero de 2 a 100.

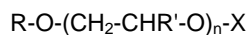
4. Espesante asociativo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido carboxílico etilénicamente insaturado está seleccionado de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido maleico.

20 5. Espesante asociativo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero contiene del 5 al 85 % en peso, con respecto al peso total del copolímero, de unidades introducidas mediante polimerización de acrilato de *n*-butilo.

6. Espesante asociativo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero es un copolímero monoetápico.

25 7. Espesante asociativo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la dispersión acuosa contiene además un emulsionante aniónico y/o no iónico.

8. Espesante asociativo de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el emulsionante presenta la fórmula general



- 30 en la que R representa alquilo C₆-C₃₀,
 R' representa hidrógeno o metilo,
 X representa hidrógeno o SO₃M,
 M representa hidrógeno o un metal alcalino y
 n representa un número entero de 2 a 100.

35 9. Espesante asociativo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que se puede obtener mediante polimerización de una mezcla de monómeros en presencia de un iniciador de la polimerización radicalico que se puede activar térmicamente.

10. Espesante asociativo de acuerdo con la reivindicación 9, disponiendo por completo el iniciador de la polimerización radicalico que se puede activar térmicamente y alimentando la mezcla de monómeros.

40 11. Espesante asociativo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, que se puede obtener mediante polimerización de una mezcla de monómeros en presencia de un sistema de iniciador redox.

12. Composición líquida de agente detergente o limpiador que contiene un espesante asociativo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en forma completa o parcialmente neutralizada.

45 13. Procedimiento para la preparación de una composición líquida de agente detergente o limpiador, en el que se incluye posteriormente una formulación previa de agente detergente o limpiador en un espesante asociativo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.

14. Procedimiento para la preparación de un espesante asociativo que contiene una dispersión acuosa de un copolímero soluble en álcali, disponiéndose un iniciador de la polimerización radicalico que se puede activar térmicamente y alimentando una mezcla de monómeros que comprende

- 50 a) del 10 al 75 % en peso de al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
 b) al menos un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico,

- c) al menos un metacrilato de alquilo C₁-C₂,
- d) al menos un acrilato de alquilo C₂-C₄, siendo la longitud de cadena de alquilo, promediada a través del número de los grupos alquilo del acrilato de alquilo, de 2,1 a 4,0.

5 15. Procedimiento para la preparación de un espesante asociativo que contiene una dispersión acuosa de un copolímero soluble en álcali, alimentando a una capa inicial acuosa una mezcla de monómeros que comprende

- a) del 10 al 75 % en peso de al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
 - b) al menos un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico,
 - c) al menos un metacrilato de alquilo C₁-C₂,
 - d) al menos un acrilato de alquilo C₂-C₄, siendo la longitud de cadena de alquilo, promediada a través del número de los grupos alquilo del acrilato de alquilo, de 2,1 a 4,0.
- 10

y alimentando durante la alimentación de la mezcla de monómeros al menos temporalmente un componente de oxidante y un componente de reductor de un sistema de iniciador redox.