

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 766**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2011 E 11702844 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2534234**

54 Título: **Uso de un copolímero como espesante en agentes de lavado líquidos con menor tendencia al agrisado**

30 Prioridad:

12.02.2010 US 303701 P
12.02.2010 EP 10153535

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

28.04.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

ARISANDY, CHRISTOFER;
SCHMIDT, KATI y
LEYRER, REINHOLD

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 534 766 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

Uso de un copolímero como espesante en agentes de lavado líquidos con menor tendencia al agrisado

La invención se refiere al uso de un copolímero soluble en álcali como espesante en agentes líquidos de lavado de materiales textiles y a una composición líquida de agente de lavado o limpieza.

5 Las composiciones líquidas de agente de lavado y limpieza viscosas transparentes gozan de una popularidad creciente. Por tanto, existe una necesidad de espesantes 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.

10 Una forma particular de espesantes solubles en álcali son los espesantes asociativos.

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.

15 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 de lavado y similares.

20 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.

25 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).

30 El documento WO 2009/019225 desvela un espesante asociativo con unidades introducidas mediante polimerización de al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, al menos un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico, al menos un metacrilato de alquilo C_1-C_2 y 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. Las soluciones del espesante asociativo o sus formulaciones con un elevado contenido del tensioactivo son altamente transparentes y presentan un elevado efecto de espesamiento con una dilución de cizalla al mismo tiempo alta.

35 Por el término "agrisado" se entiende la coloración gris de materiales textiles durante el lavado que es causada, entre otras cosas, por una nueva aplicación de suciedad ya suelta sobre el tejido en distribución más fina. La nueva aplicación es desencadenada probablemente por fuerzas electrostáticas. El grado de la nueva aplicación depende, entre otras cosas, del tipo de tejido y de suciedad, del grado de ensuciamiento del tejido, de la cantidad de agua del procedimiento de lavado y del grado de movimiento mecánico en el tambor de lavado. Los constituyentes del propio agente de lavado pueden causar agrisado al depositarse, por ejemplo, sobre el tejido o al favorecer la nueva aplicación de suciedad. Por tanto, es deseable que los espesantes usados en agentes de lavado líquidos causen el menor agrisado posible de la ropa después del procedimiento de lavado.

40 La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar espesantes, en particular espesantes asociativos que, con un elevado efecto de espesamiento y una dilución de cizalla al mismo tiempo elevada, causen el menor agrisado posible de la ropa después del procedimiento de lavado.

45 El objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante el uso de un copolímero como espesante en agentes líquidos de lavado de materiales textiles, conteniendo el copolímero

- a) al menos el 15 % en peso de unidades de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
- b) al menos el 15 % en peso de unidades de un acrilato de alquilo C_4-C_8 ,
- c) menos del 5 % en peso de unidades de metacrilato de metilo
- d) unidades de un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico.

Además, la invención se refiere a una composición líquida de agente de lavado o limpieza que contiene el copolímero que se ha definido anteriormente.

5 Sorprendentemente, se ha encontrado que los espesantes que contienen una parte elevada de unidades de metacrilato de alquilo C₁-C₂, tales como en particular unidades de metacrilato de metilo, pueden empeorar la reflectancia lumínica de la ropa lavada. Una reducida reflectancia lumínica se percibe como agrisado. Los monómeros tensioactivos están disponibles frecuentemente como solución en metacrilato de metilo en el mercado. Los copolímeros obtenidos mediante el empleo de estas soluciones contienen inevitablemente unidades introducidas mediante polimerización de metacrilato de metilo.

10 El copolímero usado de acuerdo con la invención contiene menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 2 % en peso de unidades de metacrilato de metilo y, de forma particularmente preferente, en esencia está exento de unidades de metacrilato de metilo. Preferentemente, el copolímero contiene menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 2 % en peso de unidades de metacrilato de alquilo C₁-C₂ y de forma particularmente preferente en esencia está exento de unidades de metacrilato de alquilo C₁-C₂.

Normalmente, el copolímero comprende

15 a) del 15 al 50 % en peso de unidades y, de forma particularmente preferente, del 28 % al 35 % en peso de unidades de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
b) del 20 al 85 % en peso de unidades y, de forma particularmente preferente, del 25 al 60 % en peso de unidades de un acrilato de alquilo C₄-C₈.

20 Además, el copolímero puede contener unidades introducidas mediante polimerización de un acrilato de alquilo C₁-C₃, por ejemplo, en un intervalo del 5 al 40 % en peso, preferentemente en un intervalo del 25 al 35 % en peso.

Además, el copolímero contiene unidades introducidas mediante polimerización de un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico, por ejemplo, en un intervalo del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente en un intervalo del 0,5 al 3 % en peso.

25 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.

Son acrilatos de alquilo C₄-C₈ adecuados acrilato de *n*-butilo, acrilato de *n*-pentilo, acrilato de *n*-hexilo, acrilato de *n*-heptilo y acrilato de *n*-octilo, preferentemente acrilato de *n*-butilo.

30 Son acrilatos de alquilo C₁-C₃ adecuados acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de *n*-propilo y acrilato de isopropilo, preferentemente acrilato de etilo.

En sí son conocidos los monómeros tensioactivos etilénicamente insaturados no iónicos adecuados. Se trata, por ejemplo, de

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

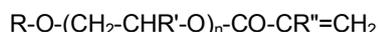
(b) ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y tensioactivos no iónicos,

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

40 Como tensioactivos no iónicos son adecuados, preferentemente, alcoholes C₆-C₃₀ alcoxilados, tales como alcoxilatos de alcohol graso o alcoxilatos de oxalcohol. 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.

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.

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



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

R' representa hidrógeno o metilo, preferentemente hidrógeno,

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

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

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 alquilarilo pueden estar dispuestas por bloques o estar presentes distribuidas estadísticamente.

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

- 5 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



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
15 n representa un número entero de 2 a 100.

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

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

- 20 Son iniciadores por radicales 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.

25

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

- 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
30 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.

- La polimerización en emulsión se realiza, habitualmente, a de 35 a 130 °C. Se puede llevar a cabo tanto como procedimiento discontinuo como en forma de un procedimiento de alimentación. Se prefiere el modo de alimentación en el que se dispone al menos una parte del iniciador de la polimerización y, dado el caso, una parte de los
35 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
40 polimerización.

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 espesante asociativo.

- 45 Por tanto, en una forma de realización preferente se dispone el iniciador de la polimerización por radicales que se puede activar térmicamente por completo y se alimenta 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 por radicales 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.

- 50 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).

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.

- 5 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.

- 10 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 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. Dado el caso 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.

- 40 Por norma general, la dispersión de copolímero presenta un contenido de sólidos del 25 al 60 % en peso, en particular de aproximadamente el 30 al 50 % 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 9, 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. Además del espesante, los agentes de lavado o limpieza líquidos contienen un ayudante y 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 de lavado o limpieza 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 de lavado o limpieza líquido.

- 55 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 bloques 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)

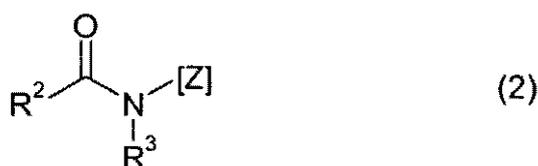


en la que R¹ representa un resto alifático primario de cadena lineal o con ramificación de metilo, en particular ramificación de metilo en posición 2 con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C y G representa una unidad de glucósido con 5 o 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado 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.

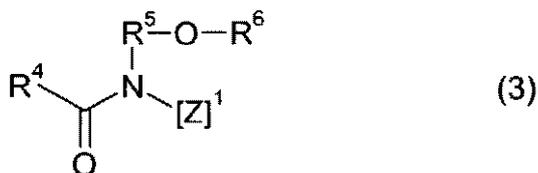
También pueden ser adecuados tensioactivos no iónicos del tipo de los óxidos de amina, por ejemplo, óxido de *N*-alquilo de coco-*N,N*-dimetilamina y óxido de *N*-alquilo de sebo-*N,N*-dihidroxiethylamina y de las alcanolamidas de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos preferentemente 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)



en la que R⁴ representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono, R⁵ representa un resto alquilo 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 polihidroxi-alquilo 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 polihidroxialquilo graso deseadas.

La cantidad de tensioactivos no iónicos en los agentes de lavado o limpieza líquidos preferentemente es del 1 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.

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 alqueno 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.

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.

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, cetílico 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®.

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 de limpieza 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.

También son otros tensioactivos aniónicos adecuados las sales del ácido alquilsulfosuccínico que se denominan también sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico, y que representan 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.

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 erúrico (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.

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.

El contenido de agentes de lavado o limpieza líquidos preferidos de tensioactivos aniónicos es del 2 al 30 % en peso, preferentemente del 2 al 40 % 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.

- 5 La viscosidad de los agentes de lavado o limpieza 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.

- 10 Adicionalmente al espesante, ayudante y al/los tensioactivos, los agentes de lavado o limpieza líquidos pueden contener otros ingredientes que mejoren adicionalmente las propiedades en cuanto a la técnica de aplicación y/o estéticas del agente de lavado o limpieza 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 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.

- 20 Como ayudantes o sustancias de soporte que pueden estar contenidos en los agentes de lavado o limpieza 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:

- 25 ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos C_4 - C_{20} tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido propanotricarboxílico, ácido butanotetracarboxílico, ácido ciclopentanotetracarboxílico y ácidos alquil- y alquilensuccínico con restos alquilo o alquilenos C_2 - C_{16} ;

ácidos hidroxicarboxílicos C_4 - C_{20} tales como, por ejemplo, ácido málico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido glutárico, ácido cítrico, ácido lactobiónico y ácido mono-, di- y tricarboxílico de sacarosa;

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

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

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

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

- 35 co- y terpolímeros de ácidos dicarboxílicos C_4 - C_8 insaturados, pudiendo estar contenidos como comonómeros, introducidos mediante polimerización, monómeros monoetilénicamente insaturados

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.

- 40 Como ácidos dicarboxílicos C_4 - C_8 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 C_3 - C_8 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.

- 45 El grupo (ii) comprende olefinas C_2 - C_{22} monoetilénicamente insaturadas, éteres de vinilalquilo con grupos alquilo C_1 - C_8 , estireno, éster de vinilo de ácido carboxílico C_1 - C_8 , (met)acrilamida y vinilpirrolidona. Preferentemente se emplean del grupo (ii) olefinas C_2 - C_6 , éteres de vinilalquilo con grupos alquilo C_1 - C_4 , acetato de vinilo y propionato de vinilo.

- 50 El grupo (iii) comprende éster de (met)acrilo de alcoholes C_1 - C_8 , (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas, (met)acrilamidas de aminas C_1 - C_8 , N-vinilformamida y vinilimidazol.

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.

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

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;

10 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;

15 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.

20 En este caso son ácidos carboxílicos insaturados adecuados, por ejemplo, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico 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.

25 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).

30 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.

35 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.

40 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.

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.

45 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.

50 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.

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 dipiperazelaico, ftaloiminoperoxiácido o diácido

diperdodecanoico.

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 de lavado o limpieza. 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 dado el caso sustituido. Son adecuadas sustancias que llevan grupos O- y/o N-acilo del número de átomos de C mencionado y/o grupos benzoilo dado el caso sustituidos. Se prefieren alquilendiaminas poliáciladas, en particular tetraacetiletilendiamina (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.

Adicionalmente a los activadores de blanqueo convencionales o en su lugar se pueden incluir también los denominados catalizadores de blanqueo en los agentes de lavado o limpieza líquidos. En el caso de estas sustancias se trata de sales de metal de transición 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.

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 oxidases. 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.

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.

Los disolventes no acuosos que se pueden emplear en los agentes de lavado o limpieza 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 de lavado o limpieza 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 de lavado o limpieza 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 de lavado o limpieza 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 de lavado o limpieza líquidos se consideran, por ejemplo, jabones, parafinas o aceites de silicona que pueden estar aplicados, dado el caso, 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 alquileo) (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 de lavado o limpieza 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 de lavado o limpieza 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.

Para evitar cambios indeseados causados por la acción de oxígeno y otros procesos oxidativos en los agentes de lavado o limpieza líquidos y/o las formaciones planas textiles tratadas, los agentes pueden contener antioxidantes. A esta clase de compuestos pertenecen, por ejemplo, fenoles sustituidos, hidroquinonas, brenzcatequinas y aminas aromáticas así como sulfuros orgánicos, polisulfuros, ditiocarbamatos, fosfitos y fosfonatos.

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 de lavado, consiguiéndose adicionalmente un efecto de avivamiento.

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 de lavado o limpieza líquidos, por ejemplo, derivados de silicona. Estos mejoran adicionalmente el comportamiento de eliminación por enjuagado de los agentes gracias a sus propiedades inhibitoras 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, dado el caso, 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.

Finalmente, los agentes de lavado o limpieza 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), dado el caso 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.

Para evitar la descomposición catalizada por metales pesados de determinados ingredientes de agente de lavado, 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.

Una clase preferida de complejantes son los fosfonatos que están contenidos en agentes de lavado o limpieza 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.

Los agentes de lavado o limpieza líquidos acuosos obtenidos no presentan ningún sedimento; en una forma de realización preferida son transparentes o al menos translúcidos. Preferentemente, los agentes de lavado o limpieza 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 de lavado o limpieza opacos.

Además de estos constituyentes, un agente de lavado o limpieza 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.

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 arábica, agar agar, agarosa, maltodextrina, ácido alginico 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, celulosas 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 de lavado o limpieza líquido acuoso con estabilidad en almacenamiento y transporte. En las microcápsulas pueden encontrarse, por ejemplo, iluminadores ópticos, tensioactivos, complejantes, blanqueadores, activadores del blanqueo, colorantes, fragancias, 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, con preferencia son 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 alginico, 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), polietoxioxazolina, 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-polcatión 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 de lavado o limpieza 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 de lavado o limpieza de acuerdo con la invención se pueden usar para la limpieza de formaciones planas textiles y/o superficies duras. Los agentes de limpieza 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 de limpieza para artículos cerámicos tales como porcelana, azulejos, baldosas. Los agentes de lavado o limpieza pueden formularse de manera líquida o pastosa.

Para la preparación de los agentes de lavado o limpieza líquidos se pueden combinar entre sí los tensioactivos, el espesante 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 de lavado o limpieza líquido acuoso. Después se añade el espesante asociativo de acuerdo con la invención y dado el caso se corrige el valor de pH, por ejemplo, a un valor de 8 a 9,5.

5 Una ventaja particular de los espesantes usados de acuerdo con la invención consiste en que son adecuados para la inclusión posterior en una formulación previa de agente de lavado o limpieza (post-adición). Una inclusión posterior de la dispersión de espesante facilita el desarrollo de la producción y es ventajosa, ya que los agentes de lavado o limpieza 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.

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

15 Dado el caso, para finalizar se pueden añadir partículas a dispersar y distribuirse mediante mezcla homogéneamente en el agente de lavado o limpieza líquido acuoso.

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

Ejemplo comparativo 1

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 631,99 g de agua desalinizada (agua CD) y 10,71 g de emulsionante Texapon NSO al 28 % en agua.

25 A esta solución se añadieron a 75 °C 16,29 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 560,75 g de agua completamente desalinizada (agua CD), los monómeros (183,67 g de ácido metacrílico, 180 g de acrilato de etilo, 180 g de acrilato de *n*-butilo, 60 g de Plex 6877-O de la empresa Evonik Röhm GmbH [compuesto por 15 g de Lutensol AT 25 metacrilato [= metacrilato de alquil-(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 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 %.

Ejemplos 1 a 8 y Ejemplos Comparativos 2 y 3

35 Las restantes dispersiones indicadas en la siguiente Tabla 1 se prepararon de forma análoga. El Lutencryl 250 es una mezcla de metacrilato de alquil-(C₁₆₋₁₈)-(OE)₂₅ con el 50 % en peso de ácido metacrílico. 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:

40 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.

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.

45

Tabla 1: formulaciones de las dispersiones de espesante.

Dispersión de espesante	Comparación 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Comparación 2
Acrilato de <i>n</i> -butilo (pphm)	30	33,75	34,8125	35	34,69	34,38	33,75	32,81	30,94
Acrilato de etilo (pphm)	30	33,75	34,8125	35	34,69	34,38	33,75	32,81	30,94
Metacrilato de metilo (pphm)							1,88	3,75	7,5
Ácido metacrílico (pphm)	30	30	29,625	30	29,38	28,75	29,38	29,38	29,38
Plex 6877-O (pphm)	10	2,5	0	0	0				
Lutencyl 250 (pphm)			0,75	0	1,25	2,5	1,25	1,25	1,25
Texapon NSO Capa inicial/alimentación de E(pphm)	0,5/1	0,5/1	0,25/1,25	0,25/1,25	0,25/1,25	0,25/1,25	0,25/1,25	0,25/1,25	0,25/1,25
Alimentación de NaPS (pphm)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
Temp. de polimerización (°C)	75	75	75	75	75	75	75	75	75
Duración de alimentación de emulsión (h)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Contenido de sólidos (%)	30,2	30,1	30,9	30,8	30,7	30,9	30,7	30,8	31,1
Tamaño de partícula (nm)	76	78	74	63	73	74	71	72	73
PL- al 0,01 % (%)	96	98	98	98	97	98	98	98	97

Tabla 1 (continuación): formulaciones de la dispersión de espesante

Dispersión de espesante	Comparación 3	Ejemplo 8
Acrilato de <i>n</i> -butilo (pphm)	27,19	34,81
Acrilato de etilo (pphm)	27,19	34,81
Metacrilato de metilo (pphm)	15	
Ácido metacrílico (pphm)	29,38	29,63
Plex 6877-O (pphm)		
Lutencryl 250 (pphm)	1,25	0,75
Texapon NSO	0,25/1,25	0,25/1,25
Capa inicial/alimentación de E (pphm)		
Alimentación de NaPS (pphm)	0,19	0,19
Temp. de polimerización (°C)	75	75
Duración de alimentación de emulsión (h)	2	2
Contenido de sólidos (%)	30,7	31,0
Tamaño de partícula (nm)	73	75
PL- al 0,01 % (%)	98	97

Producción de un agente de lavado líquido

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

	Formulación Tipo A	Formulación Tipo B
Ácido alquilbencenosulfónico lineal C ₁₀ -C ₁₃	17,9 g	13 g
CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -(O-CH ₂ CH ₂) ₇ -OH	20 g	7,5 g
Ácido graso de coco Edenor K8-18	8,5 g	8,5 g
KOH	5 g	4,4 g
Citrato sódico dihidrato	3 g	3 g
1,2-propilenglicol	8 g	8 g
Etanol	2 g	2 g
Agua	cs	cs

- 5 Los anteriores constituyentes se mezclaron y se rellenaron con agua hasta el 90 % en peso, es decir, quedó un hueco de formulación del 10 % en peso. Las formulaciones madre se ajustaron a pH 8,6 con KOH.

Para las formulaciones de referencia (no espesadas), las formulaciones madre se rellenaron con agua hasta el 100 % en peso. Para las formulaciones de ensayo espesadas, las formulaciones madre se rellenaron 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 en relación con la formulación final. Antes de la medición de la viscosidad se dejó reposar las formulaciones durante al menos 5 horas.

10

ES 2 534 766 T3

La viscosidad de baja cizalla se midió teniendo en cuenta las directrices de acuerdo con DIN 51550, DIN 53018, DIN 53019 con el viscosímetro Brookfield modelo RV-03 con un número de revoluciones de 20 revoluciones por minuto con el husillo número 63 a 20 °C.

5 Con las formulaciones de agente de lavado que ya se han descrito (tipo A y B) se llevaron a cabo los ensayos de lavado. Las condiciones de lavado son:

Aparato	Laundry-o-meter de la empresa Atlas, Chicago, EEUU
Baño de lavado	250 ml
Duración de lavado	30 min a 40 °C
Dosificación de agente de lavado	5 g/l
Dureza del agua	2,5 mmol, Ca:Mg:HCO ₃ 4:1:8
Ciclos de lavado	3
Tejido de ensayo	5,0 g de tejido de algodón 221 (Gramaje 132 g/m ²), 5,0 g de tejido mixto 768 (65:35 PES:BW, gramaje 155 g/m ²)
Tejido sucio	10 g de tejido mixto 768 (65:35 PES:BW; gramaje 155 g/m ²) ensuciado con una mezcla de tres variedades de tierra arcillosa en la proporción 1:1:1 (arcilla de cocción roja de Niederahr 178/RI, arcilla al manganeso de cocción marrón de Hessia 262, arcilla de cocción amarilla Ton 158/G, empresa Carl Jäger KG en Hilgert, Alemania)

Para establecer el efecto de lavado secundario se determinó el agrisado de los tejidos de ensayo blancos mediante determinación del grado de blanco antes y después del lavado mediante fotómetro (Elredo[®] 2000). Cuanto mayor es la disminución en el grado de blanco, mayor es el agrisado del tejido y viceversa.

10 Los resultados están resumidos en las Tablas 2 y 3.

Tabla 2: propiedades de técnica de aplicación mediante el uso de la formulación básica A de agente de lavado líquido

Dispersión de espesante	Antes del lavado	Sin espesante	Comparación 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Metacrilato de metilo en la dispersión de espesante (%)	-	0	7,5	1,875	0	0
BW 221 reflectancia después de ensayo de lavado con el 1,5 % en peso de dispersión de espesante (%)	77,0	74,0	62,7	66,3	71,2	69,7
MG 768 reflectancia después de ensayo de lavado con el 1,5 % en peso de dispersión de espesante (%)	80,7	79,9	73,6	75,8	78,0	78,9
Viscosidad Brookfield (MPA*s)	-	120	1017	1281	1032	1053

Tabla 3: propiedades de técnica de aplicación mediante el uso de la formulación básica B de agente de lavado líquido

Dispersión de espesante	Sin espesante	Comparación 1	Ejemplo 1	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Metacrilato de metilo en la dispersión de espesante (%)	0	7,5	1,875	0	0
BW 221 reflectancia después de ensayo de lavado con el 1,4 % en peso de dispersión de espesante (%)	59,1	50,3	56,6	60,9	62,1
MG 768 reflectancia después de ensayo de lavado con el 1,4 % en peso de dispersión de espesante (%)	64,1	45,7	53,2	59,1	60,2
Viscosidad Brookfield (mPa*s)	100	1504	1600	1480	1488

Tabla 3 (continuación)

Dispersión de espesante	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Comparación 2	Comparación 3	Ejemplo 8
Metacrilato de metilo en la dispersión de espesante (%)	1,88	3,75	7,5	15	0
BW 221 reflectancia después de ensayo de lavado con el 1,4 % en peso de dispersión de espesante (%)	58,7	56,0	51,9	50,4	60,4
MG 768 reflectancia después de ensayo de lavado con el 1,4 % en peso de dispersión de espesante (%)	56,0	53,3	49,3	46,3	59,3
Viscosidad Brookfield (mPa*s)	1388	1354	1200	1368	1302

ES 2 534 766 T3

Se observa que las dispersiones de espesante que contienen mayores partes de metilmetacrilato presentan valores de reflectancia menores. Los ejemplos muestran una relación entre la cantidad de metilmetacrilato en la dispersión de espesante y los valores de reflectancia, cuanto mayor es el contenido de metilmetacrilato, menor es la reflectancia.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un copolímero como espesante en agentes líquidos de lavado de materiales textiles, conteniendo el copolímero
- 5 a) al menos el 15 % en peso de unidades de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
 b) al menos el 15 % en peso de unidades de un acrilato de alquilo C₄-C₈,
 c) menos del 5 % en peso de unidades de metacrilato de metilo,
 d) unidades de un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, conteniendo el copolímero del 0,1 al 5 % en peso de unidades del monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico.
- 10 3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, presentando el monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico la fórmula general
- $$R-O-(CH_2-CHR'-O)_n-CO-CR''=CH_2$$
- 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. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, pudiendo contener el copolímero unidades dado el caso introducidas mediante polimerización de un acrilato de alquilo C₁-C₃.
- 20 5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4, conteniendo el copolímero del 5 al 40 % en peso de unidades de un acrilato de alquilo C₁-C₃.
6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, estando seleccionado el ácido carboxílico etilénicamente insaturado entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico y ácido maleico.
7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el acrilato de alquilo C₄-C₈ acrilato de *n*-butilo.
- 25 8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, conteniendo el copolímero menos del 2 % en peso de unidades de metacrilato de metilo.
9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, estando el copolímero en esencia exento de unidades de metacrilato de metilo.
- 30 10. Composición líquida de agente de lavado de materiales textiles que contiene un tensioactivo o tensioactivos, ayudante y un copolímero que contiene
- a) al menos el 15 % en peso de unidades de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado,
 b) al menos el 15 % en peso de unidades de un acrilato de alquilo C₄-C₈,
 c) menos del 5 % en peso de unidades de metacrilato de metilo,
 d) unidades de un monómero tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico.
- 35 11. Composición líquida de agente de lavado de materiales textiles de acuerdo con la reivindicación 10, estando presente el copolímero en forma completa o parcialmente neutralizada.