

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 968**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/34** (2006.01)

**C08F 220/18** (2006.01)

**C08F 2/32** (2006.01)

**C09D 7/00** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2012 E 12781114 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 2776479**

54 Título: **Espesante que contiene al menos un polímero catiónico que puede prepararse mediante polimerización en emulsión inversa**

30 Prioridad:

**11.11.2011 EP 11188727**

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

**21.01.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LEYRER, REINHOLD J.;  
ARISANDY, CHRISTOFER y  
BENLAHMAR, OUIDAD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 556 968 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

Espesante que contiene al menos un polímero catiónico que puede prepararse mediante polimerización en emulsión inversa

5 La presente invención se refiere a un espesante que puede prepararse de acuerdo con un procedimiento, en el que un polímero catiónico se prepara mediante polimerización en emulsión inversa a una temperatura constante de al menos 40 °C. Los componentes usados en la polimerización en emulsión inversa son al menos un monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, que comprende al menos un monómero catiónico y al menos un monómero asociativo etilénicamente insaturado. La presente invención se refiere además a un procedimiento para preparar el espesante de acuerdo con la invención así como formulaciones que contienen tensioactivo que  
10 contienen al menos un espesante. Otros objetos de invención son el uso de formulaciones que contienen tensioactivo, por ejemplo como suavizante o como agente de lavado líquido así como al uso del espesante, por ejemplo, como modificador de viscosidad.

15 El documento WO 03/102043 se refiere a formulaciones acuosas que contienen un polímero catiónico preparado a partir de (i) un monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua o una mezcla de monómeros que comprende al menos un monómero catiónico, (ii) al menos un reticulante en una cantidad de más de 50 ppm con respecto al componente (i), y (iii) al menos un agente de transferencia de cadena. Las formulaciones acuosas pueden usarse como espesantes en formulaciones domésticas.

20 El documento WO 2009/019225 se refiere a una dispersión acuosa de un copolímero soluble en álcali, que es adecuada como espesante asociativo. El copolímero comprende unidades polimerizadas de a) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, b) al menos un monómero de tensioactivo etilénicamente insaturado no iónico, c) al menos un metacrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> y d) al menos un acrilato de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, ascendiendo la longitud de cadena de alquilo promedio por encima del número de grupos alquilo del acrilato de alquilo a de 2,1 a 4,0. Los espesantes asociativos pueden prepararse mediante polimerización en emulsión. Los espesantes asociativos son adecuados para su uso en agentes de lavado y de limpieza.

25 Las composiciones de polímero en dispersión líquido (LDP) (Liquid Dispersion Polymer) se divulgan en el documento WO 2005/097834. Estas composiciones de LDP comprenden un polímero hidrófilo, soluble en agua o hinchable con un contenido en neutralización de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 100 %, una fase de vehículo no acuosa y un tensioactivo de aceite en agua. El polímero hidrófilo, soluble en agua o hinchable se obtiene preferentemente mediante polimerización, por ejemplo, de ácido acrílico o ácido metacrílico. Las dispersiones de  
30 LDP son adecuadas para la producción de espesantes microparticulados, tal como se usan, por ejemplo, en composiciones acuosas u orgánicas, especialmente en formulaciones para el cuidado personal o farmacéuticas.

35 El documento WO 2010/078959 se refiere a espesantes poliméricos catiónicos que se componen de un polímero catiónico hinchable en agua, reticulado, que contiene al menos un monómero catiónico y dado el caso monómeros no iónicos o aniónicos, comprendiendo el polímero menos del 25 % de cadenas poliméricas solubles en agua, con respecto al peso total del polímero. El polímero también contiene un reticulante en una concentración de 500 a 5000 ppm con respecto al polímero. El polímero catiónico se prepara mediante polimerización en emulsión inversa.

El documento WO 2010/079100 divulga composiciones de suavizante que contienen polímeros de acuerdo con el documento WO 2010/078959.

40 El documento US 2008/0312343 se refiere a composiciones de látex inverso así como a su uso como espesante y/o emulsionante, por ejemplo para la producción de formulaciones cosméticas o farmacéuticas. Las composiciones de látex inverso comprenden al menos del 50 al 80 % en peso de al menos un polímero orgánico lineal, ramificado o reticulado (P), al menos del 5 al 10 % en peso de un sistema de emulsionante de tipo agua en aceite, del 5 al 45 % en peso de al menos un aceite y hasta el 5 % de agua. El polímero P comprende monómeros neutros así como dado el caso monómeros catiónicos o aniónicos. La composición de látex inverso dado el caso puede comprender hasta  
45 el 5 % en peso de un sistema de emulsionante de tipo aceite en agua. Las composiciones de látex inverso pueden prepararse mediante polimerización en emulsión inversa.

50 El documento EP-A 172 025 se refiere a una dispersión en una fase líquida continua de un polímero, que se forma mediante polimerización de un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo hidrófobo de al menos 8 átomos de carbono y un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con el mismo. La dispersión es estable, esencialmente anhidra, y contiene al menos el 40 % en peso de polímero. En la polimerización, como monómero etilénicamente insaturado, copolimerizable, pueden usarse, por ejemplo, monómeros aniónicos. La polimerización puede llevarse a cabo como polimerización en emulsión inversa.

55 El documento EP-A 172 724 se refiere a polímeros que se preparan mediante copolimerización de a) un monómero etilénicamente insaturado que contiene un grupo hidrófobo con al menos 8 átomos de carbono y b) monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua. Todos los monómeros son solubles como mezcla en agua, y el polímero se prepara mediante polimerización en emulsión inversa. Las partículas de polímero tienen un tamaño seco de < 4 µm. Como componente de monómero b) pueden usarse monómeros aniónicos tal como ácido acrílico en forma del ácido libre o como sal soluble en agua, así como monómeros no iónicos tal como acrilamida.

El documento EP-A 172 723 se refiere a un procedimiento para flocular una suspensión con el uso de un polímero esencialmente lineal, soluble en agua, con una "viscosidad intrínseca de un solo punto" de  $> 3$ . El polímero es un copolímero de dos o más monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos el 0,5 % en peso de un monómero, que contiene grupos hidrófobos. El polímero también puede ser un polímero catiónico.

5 El objetivo en el que basa la presente invención consiste en la provisión de nuevos espesantes. El objetivo se consigue mediante los espesantes de acuerdo con la invención que pueden prepararse de acuerdo con un procedimiento, caracterizado porque se obtiene un polímero catiónico mediante polimerización en emulsión inversa de

- 10 a) al menos un monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, que comprende al menos un monómero catiónico, dado el caso al menos un monómero aniónico y/o dado el caso al menos un monómero no iónico,
- b) al menos un monómero asociativo etilénicamente insaturado,
- c) dado el caso al menos un reticulante,
- d) dado el caso al menos un agente de transferencia de cadena,

15 manteniéndose la temperatura constante durante la polimerización en emulsión inversa y ascendiendo al menos a 40 °C, preferentemente de 50 a 90 °C, y después de finalizar la polimerización en emulsión inversa, la adición de activador tiene lugar con la obtención del espesante.

Los espesantes de acuerdo con la invención se caracterizan porque disponen de propiedades ventajosas con respecto a la deposición, dilución por cizallamiento, estabilización y/o viscosidad (espesamiento). Por deposición se entiende la deposición de principios activos de, por ejemplo, un suavizante sobre una fibra durante un proceso de lavado. Aplicado a la presente invención, esto significa que, por ejemplo, un espesante de acuerdo con la invención que contiene al menos un polímero catiónico (principio activo) está contenido en un suavizante y el suavizante se usa durante o después del proceso de lavado. Los espesantes de acuerdo con la invención promueven esta deposición del principio activo durante o después del proceso de lavado a un grado considerable. Propiedades particularmente buenas con respecto a la deposición se pueden lograr cuando se usan polímeros catiónicos que se basan en al menos un monómero asociativo, un monómero catiónico y un monómero no iónico tal como acrilamida.

En la evaluación de dilución por cizallamiento, es importante que el espesante o el suavizante correspondiente, en su estado molido, sea viscoso y espeso, mientras que, por el contrario, sea poco denso durante la agitación. La dilución por cizallamiento mejorada tiene un efecto positivo sobre el tiempo de vida y propiedades de las bombas en la producción del suavizante, promueve dosificación conveniente para el consumidor y promueve el uso libre de residuos del suavizante, especialmente en las lavadoras que disponen de un dispositivo de dosificación automático. Los espesantes de acuerdo con la invención aumentan la estabilidad del espesante como tal y la de la formulación correspondiente. La sedimentación o migración de partículas se evita de manera efectiva, independientemente de si están dentro del orden de magnitud de nanómetros, micrómetros o milímetros. A ello contribuye al límite de fluencia de los espesantes de acuerdo con la invención. Además, tienen la ventaja de que cualquier redispersión requerida y el espesamiento se logran muy rápidamente.

Los espesantes de acuerdo con la invención en los que está presente una mezcla de al menos dos activadores, presentando al menos un activador un valor de HLB alto y al menos un activador un valor de HLB bajo, están asociados con una ventaja adicional. La combinación de una mezcla de activadores de este tipo con polímeros catiónicos, que contienen al menos un elemento constructivo de monómero asociativo etilénicamente insaturado, lleva a la inversión de fases espontánea (en el plazo de segundos) en el caso de dilución de un espesante con agua, sin que sea necesaria una entrada de energía adicional, por ejemplo en forma de agitación.

Además, en el caso de los espesantes de acuerdo con la invención es ventajoso que la relación de monómero asociativo con respecto a polímero total es relativamente baja. En el caso del uso del espesante en formulaciones que contienen tensioactivo, el efecto de los monómeros asociativos es óptimo incluso en cantidades de aproximadamente el 0,5 % en peso (con respecto al polímero).

Una ventaja adicional es que el polímero catiónico del espesante de acuerdo con la invención se prepara mediante polimerización en emulsión inversa en la que la temperatura se mantiene constante al menos a 40 °C, mediante lo cual se observa buena uniformidad de distribución de los elementos constructivos de monómero asociativo en el polímero catiónico. Esto es especialmente ventajoso en el caso de usar pequeñas cantidades de, por ejemplo, del 0,1 al 1 % en peso de monómeros asociativos, con respecto a las propiedades reológicas antes mencionadas totales tal como espesamiento, dilución por cizallamiento, estabilización así como efectos de lavado y enjuague.

Formas de realización de la presente invención, en las que los polímeros catiónicos contenidos en el espesante se preparan con el uso de poco o nada de reticulante, están así mismo asociadas con ventajas. Debido a los mayores porcentajes solubles (en agua) del polímero, el reensuciamiento durante un proceso de lavado se reduce. Consecuentemente, el artículo que ha de ser lavado, incluso después de operaciones de lavado repetidas, tiene fibras limpias que han sido libres efectivamente de partículas de suciedad, de tal manera que no se detecta engrisamiento. Sólo muy ligeramente, si acaso, se observa adhesión o redistribución de partículas de suciedad/polímeros sobre los artículos lavados.

Una ventaja adicional de los espesantes de acuerdo con la invención se manifiesta en formulaciones que contienen tensioactivo, en particular en formulaciones ácidas que contienen tensioactivo, debido a que se logra un rendimiento de espesamiento alto y/o dilución por cizallamiento marcada en estas formulaciones incluso a concentraciones de espesante bajas (< 1 % en peso).

- 5 En el contexto de la presente invención, las definiciones tal como alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, tal como se define, por ejemplo, a continuación para el resto R<sub>4</sub> en la Fórmula (II), significa que este sustituyente (resto) es un resto alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 30. El resto alquilo puede ser tanto lineal como ramificado así como dado el caso cíclico. Los restos alquilo que presentan tanto un componente cíclico como uno lineal, entran también en esta definición. Lo mismo también se aplica a otros restos alquilo, por ejemplo un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o un resto alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>. Los restos alquilo dado el caso también pueden ser mono- o polisustituídos con grupos funcionales tal como amino, amonio cuaternario, hidroxilo, halógeno, arilo o heteroarilo. A menos que se indique otra cosa, los restos alquilo preferentemente no presentan ningún grupo funcional como sustituyentes. Ejemplos de restos alquilo son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, 2-etilhexilo, terc-butilo (terc-Bu/t-Bu), ciclohexilo, octilo, estearilo o behenilo.
- 10
- 15 A continuación, la presente invención se especifica adicionalmente.

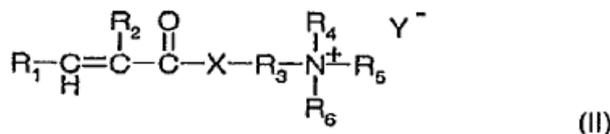
En primer lugar, se definen en detalle los componentes de monómero que se usan para preparar el polímero catiónico contenido en el espesante de acuerdo con la invención. El procedimiento de polimerización en emulsión inversa como tal para la preparación del polímero catiónico o del espesante de acuerdo con la invención que contiene al menos un polímero catiónico, así como aditivos o agentes auxiliares usados dado el caso en la polimerización en emulsión inversa o el procedimiento de preparación de espesante, se definen con detalle en el siguiente texto.

20

El espesante de acuerdo con la invención contiene al menos un polímero catiónico que se obtiene mediante polimerización en emulsión inversa de los siguientes componentes a) y b), así como dado el caso c) y d).

25 Como componente a) se usa al menos un monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, que comprende al menos un monómero catiónico, dado el caso al menos un monómero aniónico y/o dado el caso al menos un monómero no iónico. Los monómeros catiónicos como tal, monómeros aniónicos presentes como tal, así como monómeros no iónicos dado el caso presentes como tal son conocidos por los expertos en la técnica.

El monómero catiónico de acuerdo con el componente a) se selecciona preferentemente de un compuesto de acuerdo con la Fórmula (II)



30 en la que

- R<sub>1</sub> es igual a H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 R<sub>2</sub> es igual a H o metilo,  
 R<sub>3</sub> es igual a alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 35 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son independientemente entre sí H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,  
 X es igual a -O- o -NH- y  
 Y es igual a Cl; Br; I; hidrogenosulfato o metosulfato.

Los monómeros catiónicos particularmente preferidos son cloruro de acrilato de 2-trimetilamonioetilo (TMAEC) o cloruro de metacrilato de 2-trimetilamonioetilo (TMAEMC). TMAEC también se denomina acrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado (DMAEA, MeClq) y TMAEMC como metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado (DMAEMA, MeClq).

40

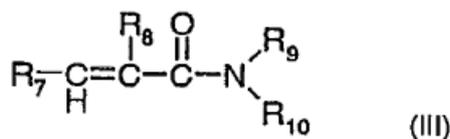
En una forma de realización de la presente invención, se prefiere que, en el monómero catiónico de acuerdo con la Fórmula (II),

- 45 i) R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son igual a H o  
 ii) R<sub>1</sub> es igual a H y R<sub>2</sub> es igual a CH<sub>3</sub>.

El monómero aniónico contenido dado el caso en el componente a) se selecciona preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o una sal de los mismos, es particular el monómero aniónico es acrilato de Na. Siempre que el componente a) comprende al menos un monómero aniónico, este está contenido (con respecto al componente a)), preferentemente en del 0,5 al 20 % en peso.

El componente a) puede comprender dado el caso al menos un monómero no iónico. A parte de los monómeros que contienen nitrógeno descritos a continuación, tal como por ejemplo los compuestos de acuerdo con la Fórmula (III), son adecuados también ésteres de los monómeros aniónicos anteriormente descritos como monómeros no iónicos. Tales monómeros no iónicos son preferentemente los ésteres metílicos o etílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico, tal como acrilato de etilo o acrilato de metilo. Además se prefieren los ésteres dimetilamino-sustituídos correspondientes tal como (met)acrilato de dimetilaminoetilo.

Preferentemente, el monómero no iónico de acuerdo con el componente a) en el polímero catiónico se selecciona de N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol o un compuesto de acuerdo con la Fórmula (III)



10 en la que

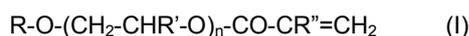
R<sub>7</sub> es igual a H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
R<sub>8</sub> es igual a H o metilo, y  
R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son independientemente entre sí H o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>.

15 De manera especialmente preferente, el monómero no iónico es acrilamida, metacrilamida o dialquilaminoacrilamida. Siempre que el componente a) comprende al menos un monómero no iónico, está preferentemente contenido en del 0,5 al 70 % en peso.

20 En una forma de realización preferida de la presente invención, el componente a) en el polímero catiónico comprende del 30 al 99,5 % en peso de al menos un monómero catiónico y del 0,5 a 70 % en peso de al menos un monómero no iónico. En una forma de realización preferida adicional de la presente invención, el componente a) comprende el 100 % en peso de al menos un monómero catiónico.

Como componente b) se usa en la polimerización en emulsión inversa para preparar el polímero catiónico al menos un monómero asociativo etilénicamente insaturado. Los monómeros asociativos como tal son conocidos por los expertos en la técnica. Los monómeros asociativos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO 2009/019225. Los monómeros asociativos también se describen como monómeros de tensioactivo.

25 Preferentemente, el monómero asociativo etilénicamente insaturado de acuerdo con el componente b) en el polímero catiónico se selecciona de un compuesto de acuerdo con la Fórmula (I)



en la que

30 R es igual a alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>, preferentemente alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, en particular alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>,  
R' es igual a H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente H,  
R'' es igual a H o metilo,  
n es un número entero de 0 a 100, preferentemente de 3 a 50, en particular 25.

De manera especialmente preferente, como componente b) se usa un compuesto de acuerdo con la Fórmula (I) en la que

35 R es igual a alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>,  
R' es igual a H,  
R'' es igual a H o metilo y  
n es igual a 25.

40 Los compuestos de acuerdo con la Fórmula (I) están comercialmente disponibles en solución, por ejemplo con el nombre Plex 6954 O de la empresa Evonik Röhm GmbH. Estos son metacrilatos de etoxilados de alcohol graso. Un etoxilado de alcohol graso adecuado es, por ejemplo, el Lutensol® AT 25 comercialmente disponible (BASF SE, Ludwigshafen, Alemania).

45 El resto R en los compuestos de acuerdo con la Fórmula (I) también puede estar presente como mezcla de restos con longitudes de cadena diferentes, tal como C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>. Un ejemplo de ellos es éter metacrilato de alcohol graso C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-(etilenglicol)<sub>25</sub>, donde restos de alcohol graso tanto C<sub>16</sub> como C<sub>18</sub> se encuentran como mezcla (en cantidades no despreciables). Por el contrario, por ejemplo, en los compuestos (de acuerdo con la Fórmula (I)) metacrilato de behenilo-25 y metacrilato de cetilo-25, el resto R respectivo no está presente como mezcla sino como cadena C<sub>22</sub> o C<sub>16</sub>. Otras longitudes de cadena ocurren sólo en forma de impurezas. El número "25" en estos compuestos de acuerdo con la Fórmula (I) representa el tamaño de las variables n.

50 En la preparación del polímero catiónico mediante polimerización en emulsión inversa, al menos un reticulante dado

el caso puede estar presente como componente c). Los reticulantes adecuados son conocidos por los expertos en la técnica. Preferentemente, el reticulante de acuerdo con el componente c) en el polímero catiónico se selecciona de divinilbenceno; cloruro de tetraalilamonio; acrilatos de alilo; metacrilatos de alilo; diacrilatos y dimetacrilatos de glicoles o poliglicoles; butadieno; 1,7-octadieno, alilacrilamidas o alilmetacrilamidas; ácido bisacrilamidoacético; N,N'-metileno-bisacrilamida, o poliolpolialil éteres tal como polialilsacarosa o pentaeritritoltrialil éter. Adicionalmente es adecuado como reticulante preferido cloruro de dialquildimetilamonio.

Además es posible, en la preparación del polímero catiónico por polimerización en emulsión inversa, usar al menos un agente de transferencia de cadena como componente d). Los agentes de transferencia de cadena adecuados son conocidos por los expertos en la técnica. Los agentes de transferencia de cadena preferidos de acuerdo con el componente d) se seleccionan de mercaptano, ácido láctico, ácido fórmico, isopropanol o hipofosfitos.

Preferentemente, en el espesante de acuerdo con la invención está contenido al menos un polímero catiónico que puede prepararse mediante polimerización en emulsión inversa de

a) del 20 al 99,99 % en peso, preferentemente del 90 al 99,95 % en peso (con respecto al polímero), de al menos un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que comprende al menos un monómero catiónico, dado el caso al menos un monómero aniónico y/o dado el caso al menos un monómero no iónico,

b) del 0,01 al 80 % en peso, preferentemente del 0,05 al 5 % en peso, muy preferentemente del 0,1 al 1 % en peso (con respecto al polímero), de al menos un monómero asociativo etilénicamente insaturado,

c) del 0 al 0,3 % en peso, preferentemente del 0,01 al 0,1 % en peso (con respecto al polímero), de dado el caso al menos un reticulante,

d) del 0 al 0,3 % en peso, preferentemente del 0,01 al 0,1 % en peso (con respecto al polímero), de dado el caso al menos un agente de transferencia de cadena.

En una forma de realización adicional de la presente invención, los porcentajes solubles en agua del polímero catiónico ascienden a más del 25 % en peso (con respecto al peso total del polímero catiónico), en particular cuando poco o nada de reticulante se usa además del monómero asociativo. Preferentemente más del 40 % en peso, especialmente del 70 al 100 % en peso, del polímero catiónico es soluble en agua. La solubilidad del polímero catiónico se determina por procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, mezclando el polímero catiónico presente en el espesante de acuerdo con la invención con una cantidad definida de agua (véase, por ejemplo, el documento EP-A 343 840 o preferentemente el procedimiento de determinación del coeficiente de sedimentación en la unidad de Svedberg (svd) de acuerdo con P. Schuck, "Size-distribution analysis of macromolecules by sedimentation velocity ultracentrifugation and Lamm equation modeling", Biophysical Journal 78, (3) (2000), 1606-1619).

Preferentemente, en esta forma de realización, el porcentaje de reticulante (componente c)) usado en la polimerización en emulsión inversa del polímero catiónico asciende a < 10 % en peso (con respecto a la cantidad total de componentes a) a d)). De manera especialmente preferente, no se usa ningún reticulante en la polimerización en emulsión inversa del polímero catiónico.

El espesante de acuerdo con la invención contiene, como componente adicional, al menos un activador. Los activadores como tal son conocidos en principio por los expertos en la técnica.

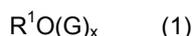
Como activadores son adecuados preferentemente tensioactivos, por ejemplo tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros, que se describen, por ejemplo, en el documento WO 2009/019225. Se da preferencia al uso de tensioactivos aniónicos y/o no iónicos.

Como tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoxilatos de alcohol graso. Los alcoxilatos de alcohol graso también se denominan polialquilenglicol éteres. Los alcoxilatos de alcohol graso preferidos son alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, especialmente primarios que tienen preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono y un promedio de 1 a 12 moles de óxido de etileno (EO) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o ramificado, preferentemente ramificado con metilo en posición 2, o puede contener restos lineales o metil-ramificados en una mezcla, como normalmente está presente en restos oxoalcohol. Especialmente preferidos son, sin embargo, etoxilados de alcohol con restos lineales, formados a partir de alcoholes de origen natural o técnico con 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo formados a partir de alcohol de coco, alcohol de palma, alcohol de grasa de sebo o alcohol oleílico, o mezclas de los mismos tal como derivables, por ejemplo, de aceite de ricino, y un promedio de 2 a 8 EO por mol de alcohol. Los alcoholes etoxilados preferidos incluyen, por ejemplo, alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> con 3 EO, 4 EO o 7 EO, alcohol de C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> con 7 EO, alcoholes de C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub> con 3 EO, 5 EO, 7 EO u 8 EO, alcoholes de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con 3 EO, 5 EO o 7 EO y mezclas de los mismos tal como mezclas de alcohol de C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> con 3 EO y alcohol de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con 7 EO. Los grados de etoxilación notificados son estadísticamente promedios que pueden ser un número entero o una fracción para un producto específico. Los etoxilados de alcohol preferidos tienen una distribución homóloga estrecha (etoxilados de intervalo estrecho, NRE). Además de estos tensioactivos no iónicos, también es posible usar alcoholes grasos con más de 12 EO. Ejemplos de los mismos son alcohol graso de sebo con 14 EO, 25 EO, 30 EO o 40 EO. También es posible usar tensioactivos no iónicos que comprenden grupos

EO y PO juntos en una molécula. En este contexto, es posible usar copolímeros de bloque con unidades de bloque de EO-PO o unidades de bloque de PO-EO, pero también copolímeros de EO-PO-EO o copolímeros de PO-EO-PO. Cabe apreciar que también es posible usar tensioactivos no iónicos de alcoxilación mixta en los que unidades EO y PO no están presentes en bloques sino en una distribución aleatoria. Dichos productos son obtenibles por acción simultánea de óxido de etileno y óxido de propileno en alcoholes grasos.

Además, como tensioactivos no iónicos adicionales pueden usarse también alquilglucósidos o alquilpoliglucósidos. Por alquilglucósidos o alquilpoliglucósidos se entienden en general por un experto en la técnica compuestos formados al menos de un fragmento alquilo y al menos un fragmento de azúcar o poliazúcar. Los fragmentos alquilo preferentemente se derivan de alcoholes grasos que tienen un número de átomos de carbono de 12 a 22, y las fracciones de azúcar preferentemente de glucosa, sacarosa o sorbitán.

Por ejemplo, pueden usarse alquilglucósidos de Fórmula general (1)

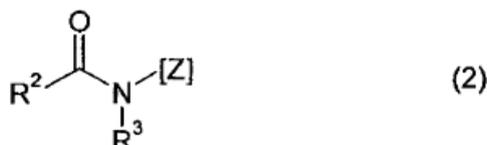


en la que  $R^1$  representa un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2 con 8 a 22, preferentemente 12 a 18 átomos de C, y G representa una unidad glucósido con 5 o 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado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

Una clase adicional de tensioactivos no iónicos usados con preferencia, que se usan ya sea como el único agente tensioactivo no iónico o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, es el de ésteres alquílicos de ácido graso alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena de alquilo, especialmente ésteres metílicos de ácido graso, tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598, o que preferentemente se preparan mediante un procedimiento descrito en la solicitud internacional de patente WO-A-90/13533.

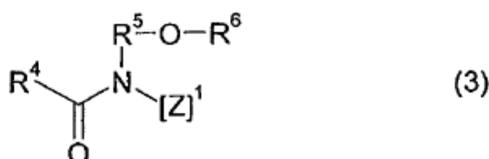
Los tensioactivos no iónicos del tipo óxido de amina también pueden ser adecuados, por ejemplo óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-seboalquil-N,N-dihidroxietilamina, y del tipo de alcanolamida de ácido graso. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos es preferentemente no más que el de los alcoholes grasos etoxilados, especialmente no más que la mitad de los mismos.

Tensioactivos adecuados adicionales son amidas de ácido polihidroxi-graso de Fórmula (2),



en la que  $R^2C(=O)$  representa un resto acilo alifático con 6 a 22 átomos de carbono,  $R^3$  representa hidrógeno, un resto alquilo o hidroxialquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y [Z] representa un resto polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y 3 a 10 grupos hidroxilo. Las amidas de ácido polihidroxi-graso son sustancias conocidas, que pueden prepararse habitualmente mediante aminación reductiva de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina, y acilación subsiguiente con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las amidas de ácido polihidroxi-graso también pertenecen compuestos de Fórmula (3)



en la que  $R^4$  representa un resto alquilo o alqueno lineal o ramificado con 7 a 12 átomos de carbono,  $R^5$  representa un resto alqueno lineal, ramificado o cíclico con 2 a 8 átomos de carbono o un resto arileno con 6 a 8 átomos de carbono, y  $R^6$  representa un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico, o un resto arilo, o un resto oxialquilo con 1 a 8 átomos de carbono, dándose preferencia a restos alquilo  $C_1-C_4$  o fenilo, y  $[Z]^1$  representa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena de alquilo es sustituida al menos por dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados, de este resto.  $[Z]^1$  se obtiene preferentemente mediante aminación reductiva de un azúcar, por ejemplo glucosa, fructosa, maltosa, lactosa, galactosa, mañosa o xilosa. Los compuestos N-alcoxi- o N-ariloxi-sustituidos entonces pueden ser convertidos en las amidas de ácido polihidroxi-graso deseadas, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO-A-95/07331 mediante reacción con

ésteres metílicos de ácido graso en presencia de un alcóxido como catalizador.

Como tensioactivos aniónicos se usan, por ejemplo, aquellos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Los tensioactivos útiles del tipo sulfonato incluyen alquilbencenosulfonatos, preferentemente alquilbencenosulfonatos de C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>, olefinsulfonatos, es decir, mezclas de alquen- e hidroxialcanosulfonatos, y disulfonatos como se obtiene, por ejemplo, de monoolefinas de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con dobles enlaces terminales o internos mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso e hidrólisis alcalina o ácida subsiguiente de los productos de sulfonación. También adecuados son alcanosulfonatos, preferentemente alcanosulfonatos secundarios, que se obtienen, por ejemplo, de alcanos de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> por sulfocloración o sulfoxidación con hidrólisis subsiguiente o neutralización. Igualmente adecuados también son los ésteres de ácidos  $\alpha$ -sulfograsos (éster sulfonatos), por ejemplo los ésteres metílicos  $\alpha$ -sulfonados de ácidos grasos de coco, ácidos grasos de semilla de palma o ácidos grasos de sebo hidrogenados.

Tensioactivos aniónicos adecuados adicionales son ésteres glicerílicos de ácido graso sulfonado. Por ésteres glicerílicos de ácido graso se entienden los mono-, di- y triésteres, y mezclas de los mismos tal como se obtienen en la preparación por esterificación de un monoglicerol con 1 a 3 moles de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 moles de glicerol. Los ésteres glicerílicos de ácido graso sulfonados preferidos son productos de sulfonación de ácidos grasos saturados que tienen 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo de ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

Tensioactivos aniónicos adecuados adicionales son sulfatos de alcohol graso, por ejemplo sulfatos de alqu(en)ilo. Como sulfatos de alqu(en)ilo se prefieren las sales de metal alcalino y especialmente las sales de sodio de los monoésteres sulfúricos de los alcoholes grasos de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo de alcohol graso de coco, alcohol graso de sebo, alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico o alcohol estearílico, o de los oxo alcoholes C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> y aquellos monoésteres de alcoholes secundarios de estas longitudes de cadena. Además, los sulfatos de alqu(en)ilo preferidos de la longitud de cadena mencionada que comprenden un resto alquilo de cadena lineal sintético producido sobre una base petroquímica, que tienen comportamiento de degradación análogo a los compuestos equivalentes basados en materiales de partida químicos grasos. En el interés de tecnología de lavado, se da preferencia a los sulfatos de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> y sulfatos de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>, y también sulfatos de alquilo C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>. Los tensioactivos aniónicos adecuados son también sulfatos de 2,3-alquilo, que se preparan, de acuerdo con los documentos de patente de los EE.UU. 3.234.258 o 5.075.041 y se pueden obtener como productos comerciales de Shell Oil Company con el nombre DAN®.

También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes etoxilados de C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub> de cadena lineal o ramificados con 1 a 6 moles de óxido de etileno, tal como alcoholes de C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> ramificado con 2-metilo con un promedio de 3,5 moles de óxido de etileno (EO) o alcoholes grasos de C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> con 1 a 4 EO.

Tensioactivos aniónicos adecuados adicionales son también las sales de ácido alquilsulfosuccínico, que también se denominan sulfosuccinatos o ésteres de ácido sulfosuccínico, y que son monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y especialmente alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferidos contienen restos alcohol graso C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> o mezclas de los mismos. Los sulfosuccinatos especialmente preferidos comprenden un resto alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados. Se da particular preferencia a su vez a sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se derivan de alcoholes grasos etoxilados con distribución de homólogos estrecha. Así mismo, es también posible usar ácido alqu(en)ilsuccínico preferentemente con 8 a 18 átomos de carbono en la cadena de alqu(en)ilo o sus sales.

Tensioactivos aniónicos adecuados adicionales son carboxilatos de alquilo, por ejemplo las sales de sodio de ácidos grasos saturados o insaturados, siendo el resto alquilo del carboxilato de alquilo preferentemente lineal.

En el contexto de la presente invención, el activador se selecciona preferentemente de alcoxilatos de alcohol graso, alquilglucósidos, carboxilatos de alquilo, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos secundarios y sulfatos de alcohol graso, muy preferentemente seleccionados de alcoxilatos de alcohol graso. Un ejemplo de un alcoxilato de alcohol graso preferido es poli(3-6)etoxilado (secundario) C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub>.

Se prefiere, además, en el contexto de la presente invención, el uso de un activador que presenta un valor de HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) (relativamente) alto. El activador tiene preferentemente un valor de HLB de 7 a 18, más preferentemente de 8 a 15 y de manera especialmente preferente de 9 a 13.

Activadores con un valor de HLB alto son preferentemente i) alcoxilatos de alcohol graso formados a partir de alcoholes secundarios o mezclas de alcoholes que tienen 12 a 18 átomos de carbono y óxido de etileno u óxido de propileno, y ii) alquilglucósidos formados a partir de sacarosa y alcoholes grasos de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>. Ejemplos de dichos activadores son los comercialmente disponibles Synperonic 87K de Croda GmbH Herrenpfad-Süd 33, 41334 Nettetal, Alemania; Croduret 40 u otros aceites de ricino hidrogenados etoxilados tal como Etocas 40 o Crodesta F110, todos de Croda.

En una forma de realización adicional de la presente invención, se prefiere usar una mezcla de al menos dos activadores, presentando al menos un activador un valor de HLB alto y al menos un activador de un valor de HLB bajo. El activador con un valor de HLB alto tiene preferentemente un valor de HLB de > 12 a 20, y el activador con

- un valor de HLB bajo tiene preferentemente un valor de HLB de 1 a 12. En esta forma de realización, el activador con un valor de HLB alto y el activador con un valor de HLB bajo pueden estar presentes en cualesquiera relaciones deseadas conocidas por los expertos en la técnica. Preferentemente, en la mezcla, se usa del 20 al 50 % en peso de activador con valor de HLB alto y del 50 al 80 % en peso de activador con un valor de HLB bajo. Además, preferentemente, esta relación de activador con valor de HLB alto para el activador con un valor de HLB bajo se ajusta de tal manera que el valor HLB global es de 7 a 18, muy preferentemente de 8 a 15 y especialmente preferentemente de 9 a 13.
- En estas mezclas de al menos dos activadores, como activadores con un valor de HLB alto se usan preferentemente alquilglucósidos o polialquilglucósidos o glucósido de óxido de polialquiloligoetileno basados en sacarosa o sorbitán y alcoholes grasos  $C_8$  a  $C_{22}$  tal como monoestearato de polietilenglicolsorbitán o monoestearato de polioxietilensorbitán. Ejemplos de dichos activadores son los comercialmente disponibles Crillet 1, Crillet 3 o Crodesta F160, todos obtenibles de Croda. Como activadores con un valor de HLB bajo se usan preferentemente alquilglucósidos formados a partir de sacarosa o de sorbitán y alcoholes grasos  $C_8$  a  $C_{22}$  o ácidos grasos, tal como laurato de sorbitán o estearato de sorbitán. Ejemplos de dichos activadores son los comercialmente disponibles Crill 1, Crill 3 o Crodesta F10 de Croda.
- En el contexto de la presente invención, la relación de activador con respecto a polímero catiónico se puede fijar a cualesquiera valores conocidos por un experto en la técnica, la relación de activador con respecto a polímero catiónico es  $> 10:100$  [% en peso/ % en peso], muy preferentemente de  $10,5$  a  $50:100$  [% en peso/ % en peso], de manera especialmente preferente de  $11,5$  a  $20:100$  [% en peso/ % en peso].
- En los espesantes de acuerdo con la invención, otros componentes pueden estar presentes además del polímero catiónico y el activador. Componentes adicionales adecuados se definen en detalle en el texto que sigue en el contexto de la preparación del espesante y del polímero catiónico. Componentes adicionales adecuados pueden ser, por ejemplo, aceites y disolventes.
- En el espesante de acuerdo con la invención, el polímero catiónico puede estar presente dispersado en la fase de aceite, preferentemente en forma de una dispersión inversa, dispersión de agua en aceite, o como polímero catiónico anhidro dispersado en aceite.
- En el contexto de la presente invención, el polímero catiónico se prepara mediante polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión inversa es como tal conocida por un experto en la técnica. Por polimerización en emulsión inversa, el experto en la técnica entiende, en general, los procedimientos de polimerización de acuerdo con la siguiente definición: los monómeros hidrófilos se dispersan en una fase de aceite hidrófobo. La polimerización se efectúa directamente en estas partículas de monómero hidrófilo mediante la adición de iniciador.
- Además, el contexto de la presente invención, la temperatura se mantiene constante durante la polimerización en emulsión inversa, siendo la temperatura al menos  $40$  °C, preferentemente de  $50$  a  $90$  °C. Normalmente, el límite de temperatura superior de  $150$  °C no es excedido en la polimerización en emulsión inversa.
- Siempre que, en el contexto de la presente invención, la temperatura se mantiene constante en una polimerización en emulsión inversa, esto significa que la temperatura se mantiene en un valor constante desde el inicio de la polimerización en emulsión inversa. Las variaciones de  $\pm 5$  °C, preferentemente  $\pm 2$  °C y especialmente  $\pm 1$  °C durante el procedimiento de polimerización se consideran como temperatura constante (con respecto al valor de temperatura constante deseado). La temperatura se mantiene constante hasta que la polimerización en emulsión inversa ha terminado, que es preferentemente el caso después de una conversión de más del 90 % de los monómeros usados, muy preferentemente más del 95 % en peso y en especial preferentemente en la conversión completa (100 % en peso). La temperatura se puede mantener constante mediante la eliminación del calor de reacción que se produce por enfriamiento. El comienzo de la polimerización es normalmente la adición del iniciador de polimerización, preferentemente la adición de un sistema iniciador redox. Normalmente, el sistema se calienta primero a la temperatura deseada y una temperatura constante se mantiene con agitación. Posteriormente, se añade el iniciador de la polimerización, como resultado de lo cual el procedimiento de polimerización comienza. En una forma de realización de la presente invención, la temperatura se mantiene constante a un valor por encima del punto de fusión del monómero asociativo usado.
- Después de finalizar la polimerización en emulsión inversa, el activador se añade al polímero catiónico (o a la mezcla de reacción que comprende el polímero catiónico) para obtener el espesante de acuerdo con la invención. El activador se añade por los pasos conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo en una o más porciones, y también se pueden añadir dado el caso componentes adicionales junto con el activador.
- Un iniciador de polimerización adecuado se usa para la polimerización en emulsión inversa. Se prefieren iniciadores redox y/o iniciadores de polimerización por radicales libres térmicamente activables.
- Los iniciadores de radicales libres térmicamente activables adecuados o el componente oxidativo del par de iniciadores redox son, en particular, los del tipo peroxi y azo. Estos incluyen 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 dicapriilo, peróxido de diestearoilo, peróxido de dibenzoilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de didecilo, peroxidicarbonato de dieicosilo, perbenzoato de di-t-butilo, azobisisobutironitrilo, 2,2'-azo-bis-2,4-dimetilvaleronitrilo, persulfato de amonio, persulfato de potasio, persulfato de sodio y perfosfato de sodio.

5 Los más preferidos son los persulfatos (peroxodisulfatos), especialmente persulfato de sodio.

En la realización de la polimerización en emulsión, el iniciador se usa en una cantidad suficiente para iniciar la reacción de polimerización. El iniciador se usa habitualmente en una cantidad aproximadamente del 0,01 al 3 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados. La cantidad de iniciador es preferentemente de aproximadamente del 0,05 al 2 % en peso y especialmente del 0,1 al 1 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados.

La polimerización en emulsión inversa se puede llevar a cabo ya sea como procedimiento por lotes o en forma de un procedimiento de alimentación. En el procedimiento de alimentación, al menos una parte del iniciador de polimerización se puede cargar inicialmente y calentar a temperatura de polimerización, y luego se suministra el resto de la mezcla de polimerización, habitualmente en varias alimentaciones separadas, una o más de cuales comprenden los monómeros en forma pura o emulsionada, de forma continua o paso a paso mientras se mantiene la polimerización. Se da preferencia a suministrar el monómero en forma de una emulsión de monómero inversa. En paralelo al suministro del monómero, más iniciador de polimerización se puede dosificar.

En formas de realización preferidas, toda la cantidad de iniciador se carga inicialmente, es decir, no hay más dosificación de iniciador paralela a la alimentación de monómero.

20 En una forma de realización preferida, el iniciador de la polimerización por radicales libres térmicamente activable por lo tanto, es inicialmente cargado completamente y la mezcla de monómero, preferentemente en forma de una emulsión de monómero inversa, se alimenta. Antes de que se inicie la alimentación de la mezcla de monómero, la carga inicial es llevada a la temperatura de activación del iniciador de polimerización por radicales libres térmicamente activable o una temperatura más alta, pero al menos a 40 °C, y la temperatura apropiada se mantiene constante. La temperatura de activación se considera que es la temperatura a la cual al menos la mitad del iniciador se ha descompuesto después de una hora.

De acuerdo con otro tipo de preparación preferido, el polímero catiónico se obtiene por polimerización en emulsión inversa de una mezcla de monómeros en presencia de un sistema iniciador redox. Un sistema iniciador redox comprende al menos un componente de agente oxidante y al menos un componente de agente reductor, en cuyo caso los iones de metales pesados están preferentemente presentes adicionalmente como catalizador en el medio de reacción, por ejemplo sales de cerio, de manganeso o de hierro (II).

Componentes de agentes oxidantes adecuados son, por ejemplo, peróxidos y/o hidroperóxidos tal 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 prefiere el peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de terc-butilo.

Componentes de agentes reductores adecuados son los sulfitos de metal alcalino, ditionitos de metal alcalino, hiposulfitos de metal alcalino, hidrogenosulfito de sodio, Rongalit C (formaldehidosulfoxilato de sodio), mono- y dihidroxiacetona, azúcares (por ejemplo, glucosa o dextrosa), ácido ascórbico y sales del mismo, acetona y producto de adición de bisulfito y/o una sal de metal alcalino de ácido hidroximetanosulfónico. Se prefiere hidrogenosulfito de sodio o metabisulfito de sodio.

Como componente de agentes reductores adecuados o catalizador son adecuados sales de hierro (II), tal como por ejemplo sulfato de hierro (II), sales de estaño (II), tal como por ejemplo cloruro de estaño (II), sales de titanio (III) tal como sulfato de titanio (III).

45 Las cantidades de agente oxidante usadas ascienden a del 0,001 al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,005 al 1,0 % en peso y muy preferentemente del 0,01 al 0,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados. Los agentes reductores se usan en cantidades del 0,001 al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,005 al 1,0 % en peso y muy preferentemente del 0,01 al 0,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados.

Un sistema iniciador redox particularmente preferido es el sistema de peroxodisulfato de sodio/hidrogenosulfito de sodio, por ejemplo, del 0,001 al 5,0 % en peso de peroxodisulfato de sodio y del 0,001 al 2,0 % en peso de hidrogenosulfito de sodio, especialmente del 0,005 al 1,0 % en peso de peroxodisulfato de sodio y del 0,005 al 1,0 % en peso de hidrogenosulfito de sodio, muy preferentemente del 0,01 al 0,5 % en peso de peroxodisulfato de sodio y del 0,01 al 0,5 % en peso de hidrogenosulfito de sodio.

55 Un sistema iniciador redox muy particularmente preferido es el sistema de 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, especialmente 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, muy preferentemente 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.

5 El polímero catiónico se prepara preferentemente por polimerización en emulsión inversa, preparando en primer lugar por separado una fase acuosa de los componentes solubles en agua y una fase de aceite. A partir de entonces, las dos fases se mezclan entre sí para obtener una dispersión de agua en aceite. La mezcla se polimeriza mediante la adición de un sistema iniciador redox; dado el caso, otro iniciador térmico posteriormente puede ser añadido o, si ya está presente, activado térmicamente.

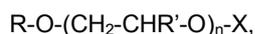
10 En la fase acuosa están contenidos, por ejemplo, un agente de transferencia de cadena, un reticulante, un monómero catiónico y dado el caso un monómero no cargado, y también el monómero asociativo, y dado el caso otros componentes. Componentes adicionales adecuados son, por ejemplo, agentes formadores de complejo para sales tal como el ácido dietilentriaminopentaacético pentasódico, o compuestos que se pueden usar para ajustar el pH, tal como ácido cítrico. Además, un monómero aniónico puede estar presente dado el caso en la fase acuosa.

15 En fase de aceite están contenidos, preferentemente, un emulsionante, un estabilizador, un aceite de alto punto de ebullición, un aceite de bajo punto de ebullición y/o dado el caso el monómero asociativo. Además, la fase de aceite puede comprender dado el caso un monómero no iónico.

Emulsionantes, estabilizadores, aceites bajo punto de ebullición y aceites de alto punto de ebullición como tal son conocidos por los expertos en la técnica. Estos compuestos se pueden usar individualmente o en forma de mezclas.

20 Emulsionantes típicos son emulsionantes aniónicos, por ejemplo laurilsulfato de sodio, trideciletersulfatos de sodio, sal de dioctilsulfosuccinato sódico y sales de sodio de alquilarilpolietersulfonatos; y emulsionantes no iónicos, por ejemplo alquilarilpoliéteralcoholes y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno. Trioleato de sorbitán es igualmente adecuado como emulsionante.

Los emulsionantes preferidos tienen la siguiente Fórmula general:



25 en la que R representa alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>,  
R' representa hidrógeno o metilo,  
X representa hidrógeno o SO<sub>3</sub>M,  
M representa hidrógeno o un metal alcalino, y  
n representa un número entero de 2 a 100.

30 Estabilizadores adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 172 025 o EP-A 172 724. Estabilizadores preferidos son copolímeros de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico.

Como aceites de alto punto de ebullición son adecuados, por ejemplo, estearato de 2-etilhexilo y nafta pesada hidrocalentada, y aceites de bajo punto de ebullición adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos desaromatizados o aceites minerales de baja viscosidad.

35 En una forma de realización preferida de la presente invención, el componente b) (al menos un monómero asociativo etilénicamente insaturado) se añade adicionalmente o exclusivamente a la fase de aceite en la polimerización en emulsión inversa.

40 Además, se prefiere que, después de la polimerización en emulsión inversa y antes de la adición de activador, al menos una cantidad parcial de agua y al menos una cantidad parcial de los constituyentes de bajo punto de ebullición de la fase de aceite se destilen, especialmente por medio de tecnología LDP (Tecnología de Polímeros por Dispersión de Líquidos). La tecnología LDP como tal es conocida por los expertos en la técnica; se describe, por ejemplo, en el documento WO 2005/097834.

Un objeto adicional de la presente invención es el procedimiento como tal para la preparación del espesante de acuerdo con la invención de acuerdo con los detalles anteriores.

45 Un objeto adicional de la presente invención son formulaciones ácidas que contienen tensioactivos que contienen al menos un espesante de acuerdo con la invención de acuerdo con las definiciones anteriores. El valor de pH de la formulación es de 1 a < 7.

Un objeto adicional de la presente invención son formulaciones alcalinas que contienen tensioactivos que contienen al menos un espesante de acuerdo con la invención de acuerdo con las definiciones anteriores. El valor pH de la formulación es de 7 a 13.

50 En las formulaciones ácidas o alcalinas de acuerdo con la invención que contienen tensioactivo pueden estar contenidas sustancias contenidas adicionales conocidas por los expertos en la técnica. Las sustancias contenidas adecuadas comprenden una o más sustancias del grupo de los mejoradores de detergencia, blanqueadores, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, modificadores de pH, fragancias, vehículos

de perfumes, agentes fluorescentes, colorantes, hidrótrofos, inhibidores de espuma, aceites de silicona, agentes antirredeposición, abrillantadores ópticos, inhibidores de engrisamiento, agentes anti-encogimiento, agentes anti-arrugas, inhibidores de transferencia de colorantes, ingredientes antimicrobianos activos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de corrosión, agentes antiestáticos, auxiliares de planchado, agentes hidrofobizantes y de impregnación, agentes anti-hinchazón y anti-resbalantes y absorbedores de UV.

En las formulaciones que contienen tensioactivo de la invención, en particular formulaciones ácidas que contienen tensioactivo, están contenidos, en una forma de realización, menos del 1 % en peso de espesante (con respecto a la formulación total), preferentemente, del 0,1 a < 1 % en peso de espesante.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de una formulación ácida que contiene tensioactivo de acuerdo con la invención en cosméticos para el cabello, en peinado del cabello, como champú, como suavizante, como acondicionador, como crema para la piel, como gel de ducha, como suavizantes para la ropa, o como limpiador ácido, preferentemente para aseos o cuartos de baño.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de una formulación alcalina que contiene tensioactivo como agente de lavado líquido o como agente lavavajillas para máquina o a mano.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso del espesante de acuerdo con la invención como modificador de viscosidad, para optimizar la dilución por cizallamiento, como agente espesante, para la estabilización de sustancias contenidas en suspensión con un tamaño en el intervalo de nanómetros a milímetros y/o en formulaciones ácidas o alcalinas que contienen tensioactivo.

En la descripción, incluyendo los ejemplos, se usan las siguientes abreviaturas:

20	<b>Monómeros</b>	
	ACM	acrilamida
	AA	ácido acrílico
	MAA	ácido metacrílico
	NaAc	acrilato de sodio
25	TMAEC	cloruro de acrilato de 2-trimetilamonioetilo
	TMAEMC	cloruro de metacrilato de 2-trimetilamonioetilo
	BEM	metacrilato de behenilo-25
	MBA	metilen-bis-acrilamida (reticulante)
	TAAC	cloruro de tetraalil-amonio (reticulante)
30	NaHP	hipofosfito de sodio (agente de transferencia de cadena)
	C16EO25MA	éter metacrilato de alcohol graso de C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -(etilenglicol) <sub>25</sub>
	<b>Otros</b>	
	pphm	partes por cien partes de monómeros (con respecto a los componentes a) y b))
	d.m.	desmineralizada

35 La invención se ilustra a continuación por medio de los ejemplos.

### Ejemplos

#### Ejemplo comparativo V1

Síntesis de un espesante/polímero a partir de monómeros catiónicos sin monómero asociativo, pero con reticulante y agente de transferencia de cadena así como temperatura de polimerización en aumento.

40 Una fase acuosa de componentes solubles en agua se prepara mezclando los siguientes componentes:

- 1,23 g (0,5 pphm) de 1-hidrato de ácido cítrico,
- 43,73 g (17,85 pphm) de agua,
- 0,7 g (0,29 pphm) de ácido dietilentriaminopentaacético pentasódico,
- 14,78 g (0,06 pphm) de metilendisacrilamida (1 % en agua),
- 45 4,9 g (0,02 pphm) de cloruro de tetraalilamonio (1 % en agua),
- 8 g (0,16 pphm) de hipofosfito de sodio (5 % en agua), y
- 326,66 g (100 pphm) de cloruro de metacrilato de 2-trimetilaminoetilo (metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado) (TMAEMC, al 75 % en agua).

Una fase de aceite se prepara mezclando los siguientes componentes:

50 8 g (2,45 pphm) de trioleato de sorbitán (75 % en hidrocarburo alifático desaromatizado [Exxsol D40]),  
 67,83 g (5,23 pphm) de un estabilizador polimérico: copolímero de metacrilato de estearilo-ácido metacrílico (19 % en hidrocarburo alifático desaromatizado [Exxsol D40]),  
 151,29 g (61,75 pphm) de estearato de 2-etilhexilo (Crodamol OS) y  
 60,17 g (24,56 pphm) de hidrocarburo alifático desaromatizado [Exxsol D40].

Las dos fases se mezclan en una relación de 58,2 partes de fase acuosa con respecto a 41,8 partes de fase de aceite con alto cizallamiento, y una emulsión de agua en aceite es preparada de este modo. La emulsión de agua en aceite que se forma se introduce en un reactor equipado con la línea de aspersion de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión se purga con nitrógeno, que elimina el oxígeno, y luego se enfría hasta 20 °C.

5 La polimerización se consigue mediante la adición de un par redox compuesto de

10 g (0,04 pphm) de metabisulfito de sodio (1 % en hidrocarburo alifático desaromatizado [Exxsol D40]) y  
10 g (0,04 pphm) de hidropéroxido de terc-butilo (1 % en hidrocarburo alifático desaromatizado [Exxsol D40]).

10 El par redox se añade paso a paso de tal manera que hay un aumento de temperatura de 2 °C/min. Una vez que la isoterma se ha alcanzado, un iniciador de radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) se añade en dos pasos (el segundo paso después de 45 min) y la emulsión se mantiene a 85 °C durante 75 minutos.

Por medio de destilación al vacío, se retiran el agua y los constituyentes de bajo punto de ebullición de la fase de aceite (Exxsol D40).

15 Estearato de 2-etilhexilo (Crodamol OS) se añade al producto destilado al vacío, que alcanza un contenido de sólidos del 53,5 %. Después, el 7 % (con respecto al porcentaje en masa total de este producto) de un alcoxilato de alcohol graso [poli(3-6)etoxilado de alcohol de C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (secundario) : 97 % de etoxilado de alcohol secundario + 3 % de poli(óxido de etileno)], conocido como Tergitol™ 15-S-7 (CAS n.º 84133-50-6), se añaden para producir un espesante (dispersión) con un 50 % de porcentaje de sólidos poliméricos. La relación de activador con respecto a polímero catiónico es, por lo tanto, 14,0:100 [% en peso/ % en peso].

#### Ejemplo comparativo V2

20 Síntesis de un espesante/polímero a partir de monómeros catiónicos sin monómero asociativo y agente de transferencia de cadena, pero con reticulante así como temperatura de polimerización en aumento.

La síntesis se lleva a cabo como en V1, pero con la diferencia de que no se añade hipofosfito de sodio (al 5 % en agua) y no se añade cloruro tetraalilamonio (al 1 % en agua), y la cantidad de agua se incrementa en 12,9 g de agua. La relación de activador con respecto a polímero catiónico es 14,0:100 [% en peso/ % en peso].

#### 25 Ejemplo comparativo V3

Síntesis de un espesante/polímero a partir de monómeros catiónicos sin monómero asociativo, agente de transferencia de cadena y reticulante a temperatura de polimerización constante.

Una fase acuosa de componentes solubles en agua se prepara mezclando los siguientes componentes:

30 1,88 g (0,5 pphm) de 1-hidrato de ácido cítrico,  
109,85 g (29,32 pphm) de agua,  
1,07 g (0,29 pphm) de ácido dietil entriaminopentaacético pentasódico,  
500,00 g (100 pphm) de cloruro de metacrilato de 2-trimetilamonioetilo (metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado) (TMAEMC al 75 % en agua).

Una fase de aceite se prepara mezclando los siguientes componentes:

35 12,24 g (2,45 pphm) de trioleato de sorbitán (al 75 % en hidrocarburo alifático desaromatizado [Exxsol D40]),  
103,83 g (5,22 pphm) de un estabilizador polimérico: copolímero de metacrilato de estearilo-ácido metacrílico (al 19 % en hidrocarburo alifático desaromatizado [Exxsol D40]),  
231,57 g (61,75 pphm) de estearato de 2-etilhexilo (Crodamol OS), y  
92,10 g (24,56 pphm) de hidrocarburo alifático desaromatizado [Exxsol D40].

40 Las dos fases se mezclan en una relación de 58,2 partes de fase acuosa con respecto a 41,8 partes de fase de aceite con alto cizallamiento para producir una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite que se forma se introduce en un reactor equipado con línea de aspersion de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión se purga con nitrógeno, que elimina el oxígeno.

La polimerización se logra mediante la adición de un par redox que se compone de

45 13 g (0,05 pphm) de metabisulfito de sodio (al 1 % en agua desmineralizada) y  
13 g (0,05 pphm) de hidropéroxido de terc-butilo (al 1 % en agua desmineralizada).

La velocidad para la adición del par redox es de 13 g en 2 horas, la temperatura se mantuvo constante a 50 °C. A partir de entonces, un iniciador de radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) se añade en dos pasos (el segundo paso después de 45 min) y la emulsión se mantiene a 85 °C durante 75 minutos.

50 Por medio de destilación al vacío, se retiran el agua y los constituyentes de bajo punto de ebullición de la fase de

aceite (Exxsol D40).

Estearato de 2-etilhexilo (Crodamol OS) se añade al producto destilado al vacío para conseguir un contenido de sólidos del 53,5 %.

- 5 Después, el 7 % (con respecto al porcentaje en masa total de este producto) de un alcoxilato de alcohol graso [poli (3-6) etoxilado de alcohol de C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub> (secundario): 97 % de etoxilado de alcohol secundario + 3 % de poli(óxido de etileno)], conocido como Tergitol™ 15-S-7 (n.º CAS 84133-50- 6), se añade a la preparación de espesante (dispersión) con el 50 % de porcentaje de sólidos poliméricos. La relación de activador con respecto a polímero catiónico es, por lo tanto, 14,0:100 [% en peso/ % en peso].

**Ejemplos Comparativos V4 - V5**

- 10 Como en V1, pero con cambios de acuerdo con la Tabla 1:

Tabla 1

Ejemplos	TMAE MC (pphm)	MBA	TAAC	NaHP	Comentario
V4	50	0,0025	0,0025	0,001	50 pphm de acrilamida
V5	100	0. 18	0,06	0,02	

La relación de activador con respecto a polímero catiónico en los Ejemplos Comparativos V4 y V5 asciende en cada caso a 14,0:100 [% en peso/ % en peso].

- 15 **Ejemplo 1**

Espesantes/polímeros a partir de monómeros catiónicos con monómero asociativo:

Los siguientes ejemplos de acuerdo con la Tabla 2 se producen tal como el ejemplo comparativo V3 con la incorporación de los cambios especificados en la composición de monómero y en el régimen de temperatura. El monómero asociativo C16E025MAc se añade en la fase de aceite. Se usa el producto comercial Plex 6954 O, que comprende el 60 % en peso de monómero asociativo así como, como disolventes, agua y MAA en una relación de aproximadamente 1:1. Los datos de peso en la Tabla 2 se refieren a la cantidad de monómero asociativo sin disolvente. La relación de activador con respecto a polímero catiónico en todos los ejemplos de acuerdo con la Tabla 1 asciende en cada caso a 14,0 : 100 [% en peso/ % en peso], a menos que se indique lo contrario, los espesantes respectivos (dispersión) tienen un 50 % de porcentaje de sólidos poliméricos. V significa ejemplo comparativo.

- 25

Tabla 2

Ejemplos	C16E025 MAc (pphm)	TMAEM C (pphm)	MBA	TAAC	NaHP	Comentario
1.1	0,19	99,75	-	-	-	
1.2 (V)	0,19	99,75	-	-	-	Régimen de temperatura tal como en V1; porcentaje de sólidos poliméricos 30 %; cantidad de activador ajustada correspondientemente
1.5	0,19	99,75	0,06	0,02	0,05	
1.9	0,76	99,00				
1.10	0,38	49,5				50 pphm de acrilamida

Procedimientos de medición generales

Siempre que no se indique lo contrario, los siguientes procedimientos de medición generales se usan en los siguientes ejemplos:

- 30 **Determinación de la viscosidad**

Teniendo en cuenta las instrucciones de acuerdo con las normas DIN 51550, DIN 53018, DIN 53019, se miden las viscosidades indicadas con el viscosímetro Brookfield modelo DV II, si no se indica lo contrario en las siguientes tablas, a la velocidad de giro de 10 revoluciones por minuto con el husillo n.º 2 indicado para medir las viscosidades reportados en mPas.

- 35

**Determinación de dilución por cizallamiento**

5 Se mide en el reómetro de rotación ASC (automatic sample changer) de la empresa Antonpaar, con la geometría cilíndrica CC27, un radio del cuerpo de medición de 13,33 mm y un radio de la copa de medición de 14,46 mm. La temperatura de medición asciende a 23 °C. Las muestras se miden a cizallamiento estacionario empezando en cizallamiento pequeño, aumentando de (0,01 s<sup>-1</sup>-1000 s<sup>-1</sup>) y disminuyendo de nuevo (1000 s<sup>-1</sup>-0,01 s<sup>-1</sup>).

**Ejemplo 2**

Espesantes/polímeros a partir de monómeros catiónicos con monómero asociativo, así como influencia de la cantidad de activador sobre la velocidad de espesamiento en formulaciones acuosas:

10 Los Ejemplos 2.1 a 2.5 expuestos en la Tabla 3 se preparan de manera correspondiente al ejemplo 1.5 de la Tabla 2, variándose la cantidad de activador añadida después de la destilación de manera correspondiente a la concentración del activador (A%) en el espesante indicada en la Tabla 3 (todos los datos en % en peso con respecto a la cantidad de polímero catiónico en el espesante). Todos los espesantes así preparados (dispersión) tienen un 50 % de porcentaje de sólidos poliméricos. Los espesantes se añaden posteriormente al agua con agitación. Estas formulaciones acuosas obtenidas en este caso contienen el 1 % en peso de espesante con respecto al 99 % en peso de agua, es decir, el 0,5 % en peso de polímero con respecto al 99,5 % en peso de agua. V significa ejemplo comparativo.

Tabla 3

		<b>Velocidad de espesamiento (visc. Brookfield mPa*s) de las formulaciones acuosas</b>							
<b>Ejem- plos</b>	<b>A%</b>	<b>1 min</b>	<b>2 min</b>	<b>3 min</b>	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	<b>20 min</b>	<b>40 min</b>	<b>1 h</b>
2.1	2,0	20	20	24	28	36	248	4800	7370
2.2	6,0	20	24	28	128	3640	8300	9630	10600
2.3	14,0	72	740	2600	6200	9100	11120	12220	12440
2.4	20,0	9100	10000	11060	11880	12540	12540	12780	12780
2.5	34,0	13280	13200	13140	13060	12920	12900	12800	12800

20 La tabla 3 muestra que un aumento en la cantidad de activador a valores por encima del 10 % en el espesante de acuerdo con la invención conduce a valores de viscosidad más altos mucho más rápidamente.

**Ejemplo 3**

Uso de los espesantes/polímeros en formulaciones estándar de suavizantes

**W1:** Preparación de un suavizante de cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio (DHTDMAC) (4 % de porcentaje activo)

25 A 1890 g de agua desionizada, precalentada, se añaden lentamente, con agitación, 111 g de DHTDMAC (Arquad® 2HT -75) fundido a 50 °C. La dispersión se agita y se calienta hasta 50 °C con agitación constantemente durante 15 minutos. La mezcla se enfría hasta 30 °C con agitación. El valor de pH se ajusta a 4,0 mediante la adición de solución de ácido cítrico. El suavizante se homogeneiza por agitación.  
Viscosidad Brookfield LV (22 °C, 30 rpm) = 90 mPa · s.

30 **W3:** Preparación de un suavizante de metosulfato de éster de ácido graso de di-sebo metiltris(hidroxietil)amonio, parcialmente hidrogenado, (5,5 % de porcentaje activo)

El suavizante tiene un pH de 2,7 y contiene el 5,5 % en peso de metosulfato de éster de ácido graso de di-sebo metiltris(hidroxietil)amonio (parcialmente hidrogenado) y el 94,5 % en peso de agua desmineralizada.

Adición del espesante a formulaciones de suavizante W1 a W3:

35 Los espesantes de acuerdo con el Ejemplo 1 (Tabla 2) o los Ejemplos Comparativos se añaden gradualmente a temperatura ambiente a la formulación de suavizante respectiva, y se agita hasta que la formulación se ha homogeneizado. La viscosidad Brookfield se mide un día después de la preparación. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4: Rendimiento de espesante y dilución por esfuerzo cortante en suavizantes

Reología de suavizantes que contienen espesantes/polímeros a partir de monómeros catiónicos:

Ejemplo n.º	Formulación	Espesante n.º	Concentración de espesante (%)	Viscosidad a 0,1 s <sup>-1</sup> (mPa*s)	Viscosidad a 10 s <sup>-1</sup> (mPa*s)	Viscosidad a 100 s <sup>-1</sup> (mPa*s)	Viscosidad a 1000 s <sup>-1</sup> (mPa*s)
3.1 (V)	W3	V1	0,5	27992	833	221	63
3.2	W3	1.5	0,5	65986	1599	377	67
3.4 (V)	W3	V3	1,0	11062	901	213	56

Además del alto rendimiento de espesamiento con monómero asociativo y modo de temperatura constante, el porcentaje relativo de la dilución por cizallamiento en los espesantes de acuerdo con la invención es también mucho mayor que en los ejemplos comparativos.

**Ejemplo 4**

5 Uso de los espesantes/polímeros en formulaciones estándar de limpiadores ácidos

**R1:** Preparación de un limpiador ácido de acuerdo con la siguiente composición:

		pH = 5,3;
	12 g	de etoxilado de oxo alcohol C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> con 8 EO
	4 g	de etoxilado de oxo alcohol C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> con 5 EO
10	2,5 g	de etoxilado de etilhexanol
	81,5 g	de agua desmineralizada

**R2:** Preparación de un limpiador ácido de acuerdo con la siguiente composición:

		pH = 1,8;
	10,3 g	de etoxilado de oxo alcohol de C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> con 8 EO
	3,4 g	de etoxilado de oxo alcohol de C <sub>13</sub> -C <sub>15</sub> con 5 EO
15	2,2 g	de alcoxilato de etilhexanol
	8,6 g	de ácido cítrico
	75,5 g	de agua desmineralizada

20 Los espesantes respectivos se agregan a estas formulaciones estándar tal como se describió anteriormente en el Ejemplo 3. La viscosidad Brookfield se mide un día después de la preparación. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5: Rendimiento de espesante en limpiadores ácidos

Reología de limpiadores ácidos que contienen espesantes/polímeros a partir de monómeros catiónicos:

Ejemplo n.º	Formulación	Espesante n.º	Concentración de espesante (%)	Viscosidad a 0,1 s <sup>-1</sup> (mPa*s)	Viscosidad a 10 s <sup>-1</sup> (mPa*s)	Viscosidad a 100 s <sup>-1</sup> (mPa*s)
4.1 (V)	R1	VI	1	16408	1850	618
4.2	R1	1.5	1	140080	6100	1425
4.3 (V)	R1	V3	1	4620	810	232
4.5 (V)	R2	V1	1	1550	962	350
4.6 (V)	R2	V3	1	927	405	140
4.7	R2	1.5	1	20918	1775	593

Además del alto rendimiento de espesamiento, el porcentaje relativo de dilución por cizallamiento en los espesantes de acuerdo con la invención es también mucho mayor que en los ejemplos comparativos.

**Ejemplo 5**

Uso de los espesantes/polímeros en formulaciones acuosas

- 5 Las formulaciones acuosas se preparan tal como se describió anteriormente en el ejemplo 2. La viscosidad Brookfield se mide un día después de la preparación. Los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6

Reología de espesantes/polímeros a partir de monómeros catiónicos en el agua

Ejemplo n.º	Formulación	Espesante n.º	Concentración de espesante	Husillo Brookfield (1 rpm) /mPas	Husillo Brookfield (10 rpm) /mPas	Husillo Brookfield (50 rpm) /mPas	Husillo Brookfield (100 rpm) /mPas
5.1 (V)	Agua	V2	1	120	20	36	42
5.2 (V)	Agua	1,2	1	480	300	182	145
5.3	Agua	1,1	1	1320	596	274	190

La comparación del ejemplo 5.3 y ejemplo comparativo 5.2 muestra que el uso de un polímero que ha sido polimerizado a temperatura constante conduce a una mejora de aproximadamente el 30 % en el rendimiento de espesante.

**Ejemplo 6**

5 Espesantes/polímeros a partir de monómeros catiónicos con monómero asociativo, así como influencia de la cantidad de activador sobre la velocidad de espesamiento en formulaciones de suavizante:

Los Ejemplos 2.1 a 2.5 en la formulación acuosa descrita en la Tabla 3 se llevan a cabo de manera análoga de acuerdo con el Ejemplo 3 en las formulaciones de suavizantes con suavizantes (W3) de acuerdo con la Tabla 7 como Ejemplos 6.1 a 6.5: nuevamente, la concentración del activador (A%) en el espesante varía, y la cantidad de  
 10 activador añadido después de la destilación se varía de acuerdo con la concentración del activador (A%) en el espesante especificado en la Tabla 7 (todos los datos % en peso se basan en la cantidad de polímero catiónico en el espesante). Todos los espesantes así preparados (dispersión) tienen un 50 % de porcentaje de sólidos poliméricos. Estos espesantes se añaden al suavizante W3 con agitación. Las formulaciones de suavizante espesadas obtenidas comprenden el 1 % en peso de espesante con respecto al 99 % en peso de suavizante W3, es decir, el 0,5 % en  
 15 peso de polímero con respecto al 99,5 % en peso de suavizante W3.

Tabla 7

		<b>Velocidad de espesamiento (visc. Brookfield mPa*s a 10 rpm)</b>								
<b>Ejemplo</b>	<b>A%</b>	<b>1 min</b>	<b>2 min</b>	<b>3 min</b>	<b>5 min</b>	<b>10 min</b>	<b>20 min</b>	<b>40 min</b>	<b>1 h</b>	<b>3 h</b>
<b>6.1</b>	<b>3,0</b>	152	244	368	644	1316	2376	3616	4930	9180
<b>6.2</b>	<b>6,0</b>	248	492	784	1400	2468	3336	4520	5020	7560
<b>6.3</b>	<b>14,0</b>	1900	2900	3680	4650	5200	5420	5600	5750	6280
<b>6.4</b>	<b>20,0</b>	2700	3572	3996	4600	4690	4650	4880	4820	5400
<b>6.5</b>	<b>34,0</b>	5600	5560	5480	5340	5200	4810	4810	4810	5000

La tabla 7 muestra que un aumento en la cantidad de activador a valores por encima del 10 % conduce a valores de viscosidad de 3 dígitos relativamente altos mucho más rápidamente, es decir, en el plazo de 3 minutos.

20 **Ejemplo 7**

Influencia de la cantidad de reticulante sobre la solubilidad de los polímeros contenidos en el espesante (a partir de monómeros catiónicos):

La medición de los porcentajes poliméricos solubles expuestos en la Tabla 10 tiene lugar de acuerdo con el  
 25 procedimiento de P. Schuck ("Size-distribution analysis of macromolecules by sedimentation velocity ultracentrifugation and Lamm equation modeling", Biophysical Journal 78, (3) (2000), 1606-1619).

Tabla 8: Determinación de la solubilidad de los copolímeros de TMAEMC contenidos en el espesante por medio de la ultracentrífuga analítica (AUZ)

Ejemplos	Polímero	Copolímero de TMAEMC soluble en espesante (dispersión) ( % con respecto al polímero total)
8.1 (V)	VI	24
8.2 (V)'	V5	<1
8.4	1,9	100
8.5 (V)	V4	22
8. 6	1,10	83

30 Los copolímeros de TMAEMC que se han preparado con 800 pphm o más de reticulante contienen menos del 24 % de porcentajes solubles. Los copolímeros de TMAEMC que se han preparado sin reticulante y, dado el caso con menos de 1 pphm de monómeros asociativos, contienen más del 99 % de porcentajes solubles. Acrilamida como comonómero en copolímeros de TMAEMC reduce la solubilidad del copolímero.

## REIVINDICACIONES

1. Espesante que puede prepararse de acuerdo con un procedimiento **caracterizado porque** se obtiene un polímero catiónico mediante una polimerización en emulsión inversa de

- 5 a) al menos un monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua, que comprende al menos un monómero catiónico, dado el caso al menos un monómero aniónico y/o dado el caso al menos un monómero no iónico,  
 b) al menos un monómero asociativo etilénicamente insaturado,  
 c) dado el caso al menos un reticulante,  
 d) dado el caso al menos un agente de transferencia de cadena,

10 manteniéndose la temperatura constante durante la polimerización en emulsión inversa y ascendiendo al menos a 40 °C, preferentemente a de 50 a 90 °C y después de finalizar la polimerización en emulsión inversa tiene lugar la adición de activador con la obtención del espesante y  
 conteniendo el espesante al menos un activador y siendo el activador un tensioactivo.

15 2. Espesante de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** después de la polimerización en emulsión inversa y antes de la adición de activador se separa por destilación al menos una cantidad parcial de agua y al menos una cantidad parcial de los constituyentes de bajo punto de ebullición de la fase de aceite.

3. Espesante de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el procedimiento se basa en la tecnología LDP (*liquid dispersion polymer*, polímero en dispersión líquida).

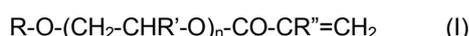
4. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la polimerización en emulsión inversa el componente b) se añade a la fase de aceite.

20 5. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el activador se selecciona de alcoxilatos de alcohol graso, alquilglucósidos, carboxilatos de alquilo, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos secundarios y sulfatos de alcohol graso, preferentemente seleccionados de alcoxilatos de alcohol graso.

25 6. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se usa una mezcla de al menos 2 activadores, presentando al menos un activador un valor de HLB (valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo) de > 12 a 20 y al menos un activador un valor de HLB de 1 a 12.

7. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el polímero catiónico se encuentra dispersado en la fase de aceite, preferentemente como dispersión inversa, dispersión de agua en aceite o como polímero catiónico anhídrido dispersado en aceite.

30 8. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en el polímero catiónico el monómero asociativo etilénicamente insaturado de acuerdo con el componente b) se selecciona de un compuesto de acuerdo con la Fórmula (I)

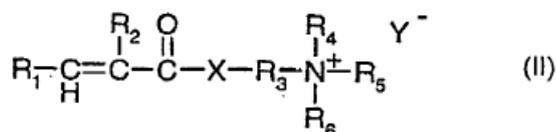


en la que

- 35 R es igual a alquilo C<sub>6</sub>-C<sub>50</sub>, preferentemente alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, especialmente alquilo C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>,  
 R' es igual a H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente H,  
 R'' es igual a H o metilo,  
 n es un número entero de 0 a 100, preferentemente de 3 a 50, en particular 25.

9. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** los porcentajes solubles en agua del polímero catiónico ascienden a más del 25 % en peso (con respecto al peso total del polímero catiónico).

40 10. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el monómero catiónico de acuerdo con el componente a) en el polímero catiónico se selecciona de un compuesto de acuerdo con la Fórmula (II)



en la que

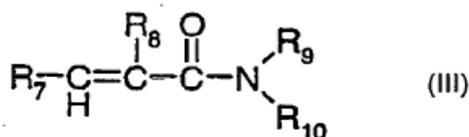
- 45 R<sub>1</sub> es igual a H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 R<sub>2</sub> es igual a H o metilo,  
 R<sub>3</sub> es igual a alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son independientemente entre sí H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,  
 X es igual a -O- o -NH- y  
 Y es igual a Cl; Br; I; hidrogenosulfato o metosulfato.

5 11. Espesante de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** en el monómero catiónico de acuerdo con la Fórmula (II)

- i) R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son igual a H o
- ii) R<sub>1</sub> es igual a H y R<sub>2</sub> es igual a CH<sub>3</sub>.

10 12. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el componente a) en el polímero catiónico comprende al menos un monómero no iónico, seleccionándose el monómero no iónico de N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol o un compuesto de acuerdo con la Fórmula (III)



en la que

- 15 R<sub>7</sub> es igual a H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,
- R<sub>8</sub> es igual a H o metilo y
- R<sub>9</sub> y R<sub>10</sub> son independientemente entre sí H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>.

13. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el componente a) en el polímero catiónico comprende del 30 al 99,5 % en peso de al menos un monómero catiónico y del 0,5 al 70 % en peso de al menos un monómero no iónico.

20 14. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el reticulante (componente c) en el polímero catiónico se selecciona de divinilbenceno; cloruro de tetraalil-amonio; acrilatos de alilo; metacrilatos de alilo; diacrilatos y dimetacrilatos de glicoles o poliglicoles; butadieno; 1,7-octadieno, alil-acrilamidas o alil-metacrilamidas; ácido bisacrilamidoacético; N,N'-metilen-bisacrilamida o poliopolialil éteres tales como polialilsacarosa o pentaeritritoltrialil éter.

25 15. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** el agente de transferencia de cadena (componente d) en el polímero catiónico se selecciona de mercaptanos, ácido láctico, ácido fórmico, isopropanol o hipofosfitos.

16. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** la relación de activador con respecto a polímero catiónico asciende a > 10 a 100 [% en peso/ % en peso].

30 17. Formulación ácida que contiene tensioactivo y que contiene al menos un espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16, ascendiendo el valor de pH de la formulación a de 1 a < 7.

18. Uso de una formulación ácida que contiene tensioactivo de acuerdo con la reivindicación 17 en cosméticos para el cabello, en el peinado del cabello, como champú, como suavizante, como acondicionador, como crema para la piel, como gel de ducha, como suavizante para la ropa o como limpiador ácido, preferentemente para aseos o el baño.

35 19. Formulación alcalina que contiene tensioactivo y que contiene al menos un espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16, ascendiendo el valor de pH de la formulación a de 7 a 13.

20. Uso de una formulación alcalina que contiene tensioactivo de acuerdo con la reivindicación 19 como agente de lavado líquido o como agente lavavajillas para el lavado a máquina o a mano.

40 21. Uso de un espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16 como modificador de viscosidad, para optimizar la dilución por cizallamiento, como agente espesante, para la estabilización de sustancias contenidas en suspensión con un tamaño en el intervalo de nanómetros a milímetros y/o en formulaciones ácidas o alcalinas que contienen tensioactivo.