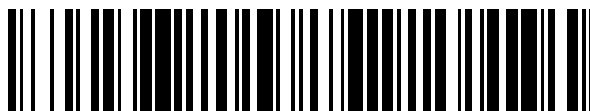


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 078**

51 Int. Cl.:

C08F 220/34 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.11.2012 PCT/EP2012/072021**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.05.2013 WO13068394**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2012 E 12781117 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2776480**

54 Título: **Espesante que contiene al menos un polímero catiónico**

30 Prioridad:

11.11.2011 EP 11188723

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.01.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 598 078 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

La presente invención se refiere a un espesante que contiene al menos un polímero catiónico y al menos un activador, en el que la proporción de activador con respecto a polímero catiónico asciende a $> 10:100$ [% en peso/% en peso]. El polímero catiónico puede prepararse mediante polimerización de al menos un monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua y al menos un monómero asociativo etilénicamente insaturado. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación del espesante de acuerdo con la invención así como formulaciones que contienen tensioactivos, que contienen al menos un espesante. Otros objetos de la invención son el uso de las formulaciones que contienen tensioactivo, por ejemplo como suavizante o como agente de lavado líquido así como el uso del espesante por ejemplo como agente modificador de la viscosidad.

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 agente reticulador transversal 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.

El documento WO 2009/019225 se refiere a una dispersión acuosa de un copolímero soluble en álcalis, que es adecuada como espesante asociativo. El copolímero comprende unidades polimerizadas de a) al menos un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, b) al menos de un monómero tensioactivo no iónico etilénicamente insaturado, c) al menos de un metacrilato de alquilo C_1-C_2 y d) al menos un acrilato de alquilo C_2-C_4 , ascendiendo la longitud de cadena alquílica promedio a través del número de los 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.

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

El documento WO 2010/078959 se refiere a espesantes poliméricos catiónicos que están constituidos por un polímero catiónico, que puede hincharse en agua, reticulado transversalmente, que contiene al menos un monómero catiónico y eventualmente monómeros no iónicos o aniónicos, comprendiendo el polímero menos del 25 % de cadenas poliméricas solubles en agua, con respecto al peso total del polímero. Además contiene el polímero un agente reticulador transversal 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.

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

El documento EP-A 172 025 se refiere a una dispersión en una fase continua líquida 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 que puede copolimerizarse con ello. La dispersión es estable, esencialmente libre de agua y contiene al menos un 40 % en peso de polímero. En la polimerización pueden usarse como monómero etilénicamente insaturado que puede copolimerizarse por ejemplo monómeros aniónicos. La polimerización puede realizarse como polimerización en emulsión inversa.

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 como mezcla solubles en agua y el polímero se prepara mediante polimerización en emulsión inversa. Las partículas de polímero tienen un tamaño en seco de $< 4 \mu\text{m}$. Como componente monomérico b) pueden usarse monómeros aniónicos tales 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 la floculación de una suspensión usando un polímero soluble en agua, esencialmente lineal con una "viscosidad intrínseca de un punto" de > 3 . El polímero es un copolímero de dos o más monómeros etilénicamente insaturados que comprende al menos el 0,5 % en peso de un monómero, que contiene grupos hidrófobos. El polímero puede ser también un polímero catiónico.

5 El objetivo en el que se basa la presente invención consiste en la facilitación de nuevos espesantes. Se soluciona el objetivo mediante los espesantes de acuerdo con la invención que contienen

i) al menos un polímero catiónico que puede prepararse mediante polimerización de

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

ii) al menos un activador,

15 en los que la proporción de activador con respecto a polímero catiónico asciende a > 10 con respecto a 100 [% en peso / % en peso].

20 Los espesantes de acuerdo con la invención se caracterizan porque disponen de propiedades ventajosas con respecto a la deposición, la dilución por cizallamiento, la estabilización y/o la viscosidad (espesamiento). Por deposición se entiende la sedimentación de los 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 tras el proceso de lavado. Los espesantes de acuerdo con la invención favorecen esta sedimentación del principio activo durante o tras el proceso de lavado en dimensión considerable. Pueden conseguirse propiedades especialmente buenas con respecto a la deposición 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.

30 En la evaluación de la dilución por cizallamiento es significativo que el espesante o el correspondiente suavizante en su estado básico sea espeso y denso, mientras que éste es, por el contrario, fino durante la agitación. La dilución por cizallamiento mejorada repercute positivamente sobre la vida útil y las propiedades de bombas en la preparación del suavizante, favorece la dosificación cómoda por parte del usuario y favorece el uso libre de residuos del suavizante, en particular en las lavadoras, que disponen de un dispositivo de dosificación automático. Los espesantes de acuerdo con la invención elevan la estabilidad del espesante en sí y la de la correspondiente formulación. La deposición o la separación de fases de partículas se impide de manera eficaz, independientemente de si éstas se mueven en el orden de magnitud de nanómetros, micrómetros o milímetros. A esto contribuye el límite de flujo ventajoso de los espesantes de acuerdo con la invención. Además tienen la ventaja de que la redispersión eventualmente necesaria y el espesamiento se consigue muy rápidamente.

40 Los espesantes de acuerdo con la invención, en los que está contenida 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 unidos a una ventaja adicional. La combinación de una mezcla de activadores de este tipo con polímeros catiónicos, que contienen al menos un módulo de monómero asociativo etilénicamente insaturado, conduce a inversiones de fases espontánea (en el intervalo de segundos) durante la dilución de un espesante con agua, sin que sea necesaria una entrada de energía adicional, por ejemplo en forma de agitación.

45 Además es ventajoso en el caso de los espesantes de acuerdo con la invención que la proporción de monómero asociativo con respecto al polímero total sea relativamente baja. Con el uso del espesante en formulaciones que contienen tensioactivos es óptima la acción de los monómeros asociativos ya con cantidades de aproximadamente el 0,5 % en peso (con respecto al polímero).

50 Siempre que los espesantes de acuerdo con la invención se preparen mediante polimerización en emulsión inversa, en la que se mantiene constante la temperatura a al menos 40 °C, puede observarse una buena distribución uniforme de los módulos de monómero asociativo en el polímero catiónico. Esto es ventajoso en particular con cantidades de uso bajas de por ejemplo el 0,1 % al 1 % en peso de monómeros asociativos con respecto a todas las propiedades reológicas mencionadas anteriormente tales como espesamiento, dilución por cizallamiento, estabilización así como efectos de lavado y enjuagado.

55 Las formas de realización de la presente invención, en las que se preparan los polímeros catiónicos contenidos en el espesante usando poco o incluso ningún agente reticulador, están unidas igualmente a ventajas. Debido a las proporciones solubles (en agua) más altas del polímero más reducido en nuevo ensuciamiento durante un proceso de lavado. En consecuencia, el objeto que va a lavarse también tras repetidos procesos de lavado tiene fibras limpias que están liberadas de manera eficaz de partículas de suciedad, de modo que no se observa ningún

agrisado. No puede observarse o puede observarse una adherencia o redistribución sólo muy baja de componentes de suciedad/polímeros en los objetos lavados.

Otra ventaja de los espesantes de acuerdo con la invención, en los que se obtiene el polímero catiónico mediante polimerización en emulsión inversa a temperatura constante, se muestra en formulaciones que contienen tensioactivos, en particular en formulaciones ácidas que contienen tensioactivos, ya que en estas formulaciones se consiguen un alto rendimiento de espesamiento y/o una dilución por cizallamiento marcada ya con concentraciones de espesante bajas (< 1 % en peso).

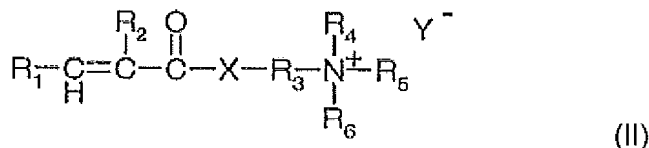
En el contexto de la presente invención significan las definiciones tal como alquilo C₁-C₃₀, tal como se define por ejemplo a continuación para el resto R₄ en la fórmula (II), que este sustituyente (resto) es un resto alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 30. El resto alquilo puede ser tanto lineal como ramificado así como eventualmente cíclico. Los restos alquilo que presentan tanto un componente cíclico como también un componente lineal, se encuentran igualmente en esta definición. Lo mismo se aplica también para otros restos alquilo, tal como por ejemplo un resto alquilo C₁-C₄ o un resto alquilo C₁₆-C₂₂. Eventualmente pueden estar sustituidos los restos alquilo también con grupos funcionales tales como amino, amonio cuaternario, hidroxilo, halógeno, arilo o heteroarilo de manera sencilla o múltiple. En tanto que no se indique lo contrario, los restos alquilo no presentan preferentemente ningún grupo funcional como sustituyente. Ejemplos de restos alquilo son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, 2-etilhexilo, butilo terciario (terc-bu/t-bu), ciclohexilo, octilo, estearilo o behenilo.

A continuación se precisa más la presente invención.

El espesante de acuerdo con la invención contiene como componente i) al menos un polímero catiónico. El polímero catiónico puede prepararse mediante polimerización de los siguientes componentes a) y b) así como eventualmente c) y d).

Como componente a) se usa al menos un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua, que comprende al menos un monómero catiónico, eventualmente al menos un monómero aniónico y/o eventualmente al menos un monómero no iónico. Los monómeros catiónicos como tales, los monómeros aniónicos eventualmente existentes como tales así como los monómeros no iónicos eventualmente existentes como tales los conoce el experto.

Preferentemente, el monómero catiónico de acuerdo con el componente a) se selecciona de un compuesto de acuerdo con la fórmula (II)



en la que

- 30 R₁ es igual a H o alquilo C₁-C₄,
- R₂ es igual a H o metilo,
- R₃ es igual a alquileno C₁-C₄,
- R₄, R₅ y R₆ independientemente entre sí son H o alquilo C₁-C₃₀,
- X es igual a -O- o -NH- e
- 35 Y es igual a Cl; Br; I; hidrogenosulfato o metosulfato.

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

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

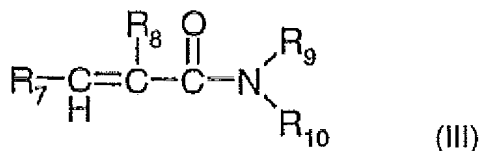
- i) R₁ y R₂ sean iguales a H o
- ii) R₁ sea igual a H y R₂ sea igual a CH₃.

El monómero aniónico contenido eventualmente en el componente a) se selecciona preferentemente de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico o una sal del mismo, siendo en particular el monómero aniónico acrilato de Na. Siempre que el componente a) comprenda al menos un monómero aniónico, éste está contenido (con respecto al componente a) preferentemente en del 0,5 % al 20 % en peso.

Eventualmente puede comprender el componente a) al menos un monómero no iónico. Aparte de los monómeros que contienen nitrógeno descritos a continuación, tales como por ejemplo los compuestos de acuerdo con la fórmula (III), son adecuados también los ésteres de los monómeros aniónicos descritos anteriormente como monómeros no

iónicos. Tales monómeros no iónicos son preferentemente los ésteres metílicos o etílicos del ácido acrílico o metacrílico tal como acrilato de etilo o acrilato de metilo. Además se prefieren los correspondientes ésteres sustituidos con dimetilamino tal como (met)acrilato de dimetilaminoetilo.

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



en la que

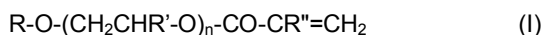
- 10 R₇ es igual a H o alquilo C₁-C₄,
R₈ es igual a H o metilo, y
R₉ y R₁₀ independientemente entre sí son H o alquilo C₁-C₃₀.

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

- 15 En una forma de realización preferente de la presente invención, en el polímero catiónico comprende el componente a) 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. En otra forma de realización preferente de la presente invención comprende el componente a) el 100 % en peso de al menos un monómero catiónico.

- 20 Como componente b) se usa para la preparación del polímero catiónico en la polimerización al menos un monómero asociativo etilénicamente insaturado. Los monómeros asociativos como tales los conoce el experto. Los monómeros asociativos adecuados se describen por ejemplo en el documento WO 2009/019225. Los monómeros asociativos se designan también como monómeros tensioactivos.

Preferentemente, 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)



- 25 en la que

R es igual a alquilo C₆-C₅₀, preferentemente alquilo C₈-C₃₀, en particular alquilo C₁₆-C₂₂,
R' es igual a H o alquilo C₁-C₄, 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.

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

- 35 R es igual a alquilo C₁₆-C₂₂,
R' es igual a H,
R'' es igual a H o metilo y
n es igual a 25.

Los compuestos de acuerdo con la fórmula (I) pueden obtenerse comercialmente en solución, por ejemplo con la designación Plex 6954 O de la empresa Evonik Röhm GmbH. A este respecto se trata de metacrilatos de etoxilatos de alcoholes grasos. Un etoxilato de alcohol graso adecuado es por ejemplo el Lutensol® AT 25 (BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) que puede obtenerse comercialmente.

- 40 El resto R puede encontrarse en los compuestos de acuerdo con la fórmula (I) también como mezcla de restos con distintas longitudes de cadena tal como C₁₆ y C₁₈. Un ejemplo de esto es un metacrilato de éter de alcohol graso C₁₆-C₁₈-(etilenglicol)₂₅, donde tanto los restos de alcohol graso C₁₆ como C₁₈ (en cantidades no despreciables) se encuentran como mezcla. A diferencia de esto, por ejemplo en los compuestos (de acuerdo con la fórmula (I)) metacrilato de behenilo-25 y metacrilato de cetilo-25 se encuentra el respectivo resto R no como mezcla, sino como cadena C₂₂ o C₁₆. Otras longitudes de cadena se producen sólo en forma de impurezas. El número "25" representa en estos compuestos de acuerdo con la fórmula (I) la magnitud de las variables n.

En la preparación del polímero catiónico mediante polimerización puede estar contenido eventualmente como componente c) al menos un agente reticulador. El experto conoce agentes reticuladores adecuados.

- 5 Preferentemente, en el polímero catiónico, el agente reticulador de acuerdo con el componente c) 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 polioliolialiléteres tales como polialilsacarosa o trialiléter de pentaeritrol. Además es adecuado como agente reticulador preferente cloruro de dialquildimetilamonio.
- Además puede usarse en la preparación del polímero catiónico mediante polimerización como componente d) al menos un agente de transferencia de cadena. El experto conoce agentes de transferencia de cadena adecuados. Los agentes de transferencia de cadena preferentes de acuerdo con el componente d) se seleccionan de mercaptano, ácido láctico, ácido fórmico, isopropanol o hipofosfitos.
- 10 Los procedimientos de polimerización adecuados para la preparación del polímero catiónico o del espesante de acuerdo con la invención que contiene al menos un polímero catiónico así como eventualmente aditivos o coadyuvantes usados en la polimerización o el procedimiento de preparación de espesantes se definen en más detalle posteriormente en el texto.
- 15 Preferentemente, en el espesante de acuerdo con la invención está contenido al menos un polímero catiónico, que puede prepararse mediante polimerización de
- a) del 20 % al 99,99 % en peso, preferentemente del 95 % al 99,95 % en peso (con respecto al polímero), al menos de un monómero etilénicamente insaturado soluble en agua que comprende al menos un monómero catiónico y eventualmente al menos un monómero aniónico, y/o al menos un monómero no iónico,
- 20 b) del 0,01 % al 80 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,1 % al 1 % en peso (con respecto al polímero) al menos de 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) eventualmente al menos de un agente reticulador,
- 25 d) del 0 % al 0,3 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 0,1 % en peso (con respecto al polímero) eventualmente al menos de un agente de transferencia de cadena.
- En otra forma de realización de la presente invención ascienden las proporciones solubles en agua del polímero catiónico a más del 25 % en peso (con respecto al peso total del polímero catiónico), en particular cuando se usa poco o incluso ningún agente reticulador de manera adicional al monómero asociativo. Preferentemente es soluble más del 40 % en peso, en particular del 70 % al 100 % en peso, del polímero catiónico en agua. La solubilidad del polímero catiónico se determina según procedimientos conocidos por el experto, mezclándose el polímero catiónico contenido 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 dimensión Svedberg (sved) 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).
- 30
- 35
- Preferentemente, en esta forma de realización, la proporción de agente reticulador (componente c)) usada en la polimerización del polímero catiónico asciende a < 1 % en peso (con respecto a la cantidad total de componentes a) a d)). De manera especialmente preferente no se usa en la polimerización del polímero catiónico ningún agente reticulador.
- 40 El espesante de acuerdo con la invención contiene además como componentes ii) al menos un activador. Los activadores como tales los conoce el experto en principio.
- Como activador son adecuados preferentemente tensioactivos, por ejemplo tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos y/o anfóteros, que se divulgan por ejemplo en el documento WO 2009/019225. Preferentemente se usan tensioactivos aniónicos y/o no iónicos.
- 45 Como tensioactivos no iónicos se usan preferentemente alcoxilatos de alcoholes grasos. Los alcoxilatos de alcoholes grasos se designan también como polialquilenglicoléteres. Los alcoxilatos de alcoholes grasos preferentes son alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular alcoholes primarios con preferentemente de 8 a 18 átomos de C y en promedio de 1 a 12 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el resto alcohol puede ser lineal o ramificado, preferentemente ramificado con metilo en la posición 2 o puede contener restos lineales y ramificados con metilo en la mezcla, tal como se encuentran habitualmente en restos oxoalcohol. En particular se prefieren sin embargo etoxilatos de alcohol con restos lineales de alcoholes de origen natural o técnico con 12 a 18 átomos de C, por ejemplo de alcohol de coco, alcohol palmítico, alcohol de sebo o alcohol oleílico o mezclas, tal como puede derivarse por ejemplo de aceite de ricino, y en 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 éstos, tales como mezclas de alcohol C₁₂-C₁₄ con 3 OE y alcohol C₁₂-C₁₈ con 7 OE. Los grados de etoxilación
- 50
- 55

indicados representan valores medios estadísticos, que para un producto especial pueden ser un número entero o un número fraccionado. Los etoxilatos de alcohol preferentes presentan una distribución de homólogos estrecha (*narrow range ethoxylates*, NRE). Adicionalmente a estos tensioactivos no iónicos pueden usarse también alcoholes grasos con más de 12 OE. Ejemplos de ello son alcohol de sebo con 14 OE, 25 OE, 30 OE o 40 OE. También pueden usarse tensioactivos no iónicos que contienen los grupos OE y OP juntos en la molécula. Según esto pueden usarse copolímeros de bloque con unidades de bloque de OE-OP o unidades de bloque de OP-OE, sin embargo también copolímeros de OE-OP-OE o copolímeros de OP-OE-OP. Lógicamente pueden usarse también tensioactivos no iónicos alcoxilados mixtos, en los que las unidades de OE y OP están distribuidas no a modo de bloque, sino estadísticamente. Tales productos pueden obtenerse mediante acción simultánea de óxido de etileno y óxido de propileno sobre alcoholes grasos.

Además pueden usarse como otros tensioactivos no iónicos también alquilglicósidos o alquilpoliglicósidos. Por alquilglicósidos o alquilpoliglicósidos entiende el experto generalmente compuestos que se componen de al menos un fragmento de alquilo y al menos un fragmento de azúcar o poliazúcar. Los fragmentos de alquilo se derivan preferentemente de alcoholes grasos con un número de átomos de carbono de 12 a 22 y los fragmentos de azúcar preferentemente de glucosa, sacarosa o sorbitano.

Por ejemplo pueden usarse alquilglicósidos de fórmula general (1)

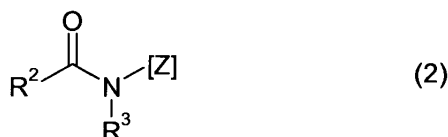


en la que R¹ representa un resto alifático primario de cadena lineal o ramificado con metilo, en particular ramificado con metilo en la posición 2, con 8 a 22, preferentemente de 12 a 18 átomos de C y G representa una unidad glicosídica con 5 ó 6 átomos de C, preferentemente representa glucosa. El grado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

Otra clase de tensioactivos no iónicos usados preferentemente, que se usan o bien como tensioactivo no iónico único o en combinación con otros tensioactivos no iónicos, son ésteres alquílicos de ácidos grasos alcoxilados, preferentemente etoxilados o etoxilados y propoxilados, preferentemente con 1 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica, en particular ésteres metílicos de ácidos grasos, tal como se han descrito por ejemplo en la solicitud de patente japonesa JP 58/217598 o que se preparan preferentemente según el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO-A-90/13533.

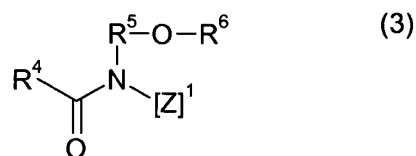
Pueden ser adecuados también tensioactivos no iónicos del tipo de los aminóxidos, por ejemplo óxido de N-cocoalquil-N,N-dimetilamina y óxido de N-sebo-alquil-N,N-dihidroxiethylamina, y de las alcanolamidas de ácidos grasos. La cantidad de estos tensioactivos no iónicos asciende preferentemente a no más de la de los alcoholes grasos etoxilados, en particular a no más de la mitad de la misma.

Otros tensioactivos adecuados son amidas de ácidos polihidroxigrasos 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 polihidroxialquilo lineal o ramificado con 3 a 10 átomos de carbono y de 3 a 10 grupos hidroxilo. En el caso de las amidas de ácidos polihidroxigrasos se trata de sustancias conocidas que pueden obtenerse habitualmente mediante aminación reductora de un azúcar reductor con amoníaco, una alquilamina o una alcanolamina y posterior acilación con un ácido graso, un éster alquílico de ácido graso o un cloruro de ácido graso.

Al grupo de las amidas de ácidos polihidroxigrasos 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 alqueno 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, prefiriéndose restos alquilo C₁-C₄ o restos fenilo, y [Z]¹ representa un resto polihidroxialquilo lineal, cuya cadena alquílica está sustituida con al menos dos grupos hidroxilo, o derivados alcoxilados, preferentemente etoxilados o propoxilados de estos restos. [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-alcoxilo o N-ariloxilo pueden convertirse entonces en las deseadas amidas de ácidos polihidrograsos, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO-A-95/07331 mediante reacción con ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de un alcóxido como catalizador.

5 Como tensioactivos aniónicos se usan por ejemplo aquéllos del tipo de los sulfonatos y sulfatos. Como tensioactivos del tipo sulfonato se tienen en consideración a este respecto alquilbencenosulfonatos, preferentemente alquil(C₉-C₁₃)bencenosulfonatos, sulfonatos de olefina, es decir mezclas de alquenosulfonatos e hidroxialcanosulfonatos así como disulfonatos, tal como se obtienen por ejemplo a partir de monoolefinas C₁₂-C₁₈ con doble enlace terminal o interno mediante sulfonación con trióxido de azufre gaseoso y posterior hidrólisis alcalina o ácida de los productos de sulfonación. Son adecuados también los alcanosulfonatos, preferentemente alcanosulfonatos secundarios, que se obtienen a partir de alcanos C₁₂-C₁₈ por ejemplo mediante sulfocloración o sulfoxidación con posterior hidrólisis o neutralización. Igualmente son adecuados también los ésteres de ácidos α -sulfograsos (estersulfonatos), por ejemplo los ésteres metílicos α -sulfonados de los ácidos grasos de coco, de semilla de palma o de sebo hidrogenados.

15 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados. Por ésteres de glicerina de ácidos grasos ha de entenderse los monoésteres, diésteres y triésteres así como sus mezclas, tal como se obtienen en la preparación mediante esterificación de una monoglicerina con 1 a 3 mol de ácido graso o en la transesterificación de triglicéridos con 0,3 a 2 mol de glicerina. Los ésteres de glicerina de ácidos grasos sulfatados preferentes son a este respecto los productos de sulfatación de ácidos grasos saturados con 6 a 22 átomos de carbono, por ejemplo del ácido caprónico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico.

25 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son sulfatos de alcoholes grasos, por ejemplo sulfatos de alqu(en)ilo. Como sulfatos de alqu(en)ilo se prefieren las sales alcalinas y en particular las sales 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 aquellos 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 de cadena lineal sintético, preparado en base petroquímica, que tienen un comportamiento de degradación análogo a los compuestos adecuados a base de materias primas de la química de grasas. Debido a intereses técnicos de lavado se prefieren los sulfatos de alquilo C₁₂-C₁₆ y los sulfatos de alquilo C₁₂-C₁₅ así como los sulfatos de alquilo C₁₄-C₁₅. También son tensioactivos aniónicos adecuados los 2,3-alquilsulfatos que se preparan por ejemplo de acuerdo con los documentos de patente estadounidense 3.234.258 o 5.075.041 y pueden obtenerse como productos comerciales de Shell Oil Company con el nombre DAN[®].

35 También son adecuados los monoésteres de ácido sulfúrico de los alcoholes C₇-C₂₁ de cadena lineal o ramificados etoxilados con 1 a 6 mol de óxido de etileno, tales como alcoholes C₉-C₁₁ ramificados con 2-metilo con en promedio 3,5 mol de óxido de etileno (OE) o alcoholes grasos C₁₂-C₁₈ con 1 a 4 OE.

40 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son también las sales del ácido alquilsulfosuccínico que se designan también como sulfosuccinatos o como ésteres de ácido sulfosuccínico y representan los monoésteres y/o diésteres del ácido sulfosuccínico con alcoholes, preferentemente alcoholes grasos y en particular alcoholes grasos etoxilados. Los sulfosuccinatos preferentes contienen restos alcohol graso C₈-C₁₈ o mezclas de éstos. Los sulfosuccinatos en particular preferentes contienen un resto alcohol graso que se deriva de alcoholes grasos etoxilados. A este respecto se prefieren especialmente a su vez sulfosuccinatos cuyos restos alcohol graso se deriven de alcoholes grasos etoxilados con distribución de homólogos reducida. Igualmente es también posible usar ácido alqu(en)ilsuccínico con preferentemente 8 a 18 átomos de carbono en la cadena alqu(en)ilo o sus sales.

45 Otros tensioactivos aniónicos adecuados son alquilcarboxilatos, por ejemplo las sales de sodio de ácidos grasos saturados o insaturados, siendo el resto alquilo del alquilcarboxilato preferentemente lineal.

En el contexto de la presente invención se selecciona el activador preferentemente de alcoxilatos de alcohol graso, alquilglicósidos, alquilcarboxilatos, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos secundarios y sulfatos de alcohol graso, de manera especialmente preferente se selecciona de alcoxilatos de alcohol graso. Un ejemplo de un alcoxilato de alcohol graso preferente es poli(3-6)etoxilato de alcohol C₆-C₁₇ (secundario).

50 Además se prefiere usar en el contexto de la presente invención un activador que presente un valor HLB (valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo) (relativamente) alto. Preferentemente tiene el activador un valor HLB de 7 a 18, más preferentemente de 8 a 15 y de manera especialmente preferente de 9 a 13.

55 Los activadores con un valor HLB alto son preferentemente i) alcoxilatos de alcohol graso de alcoholes secundarios o mezclas de alcoholes con 12 a 18 átomos de C y óxido de etileno u óxido de propileno así como ii) alquilglicósidos de sacarosa y alcoholes grasos C₈ a C₂₂. Ejemplos de tales activadores son aquéllos que pueden obtenerse comercialmente Synperonic 87K de Croda GmbH, Herrenpfad-Süd 33, 41334 Nettetal, Alemania; Croduret 40 u otros aceites de ricino hidrogenados etoxilados (aceites de ricino) tales como Etocas 40 o Crodesta F110, todos de Croda.

- En otra forma de realización de la presente invención se prefiere usar una mezcla de al menos dos activadores, presentando al menos un activador un valor HLB alto y al menos un activador un valor HLB bajo. El activador con un alto valor HLB tiene preferentemente un valor HLB de >12 a 20 y el activador con un valor HLB bajo tiene preferentemente un valor HLB de 1 a 12. En esta forma de realización, el activador con un valor HLB alto y el activador con un valor HLB bajo pueden encontrarse uno con respecto a otro en proporciones discretas, conocidas por el experto. Preferentemente se usa en la mezcla del 20 % al 50 % en peso de activador con valor HLB alto y del 50 % al 80 % en peso de activador con valor HLB bajo. Además preferentemente se ajusta esta proporción de activador con valor HLB alto con respecto a activador con valor HLB bajo de modo que el valor HLB total ascienda a de 7 a 18, más preferentemente de 8 a 15 y de manera especialmente preferente de 9 a 13.
- En estas mezclas de al menos dos activadores se usan como activadores con un valor HLB alto preferentemente alquilglicósidos o polialquilglicósidos o polialquilglicósido de oligo(óxido de etileno) a base de sacarosa o sorbitano y alcoholes grasos C_8 a C_{22} tales como monoestearato de sorbitano de polietilenglicol o monoestearato de sorbinato de polioxietileno. Ejemplos de tales activadores son aquéllos que pueden obtenerse comercialmente Crillet 1, Crillet 3 o Crodesta F160, que pueden obtenerse todos de Croda. Como activadores con un valor HLB bajo se usan preferentemente alquilglicósidos de sacarosa o sorbitano y alcoholes grasos C_8 a C_{22} o ácidos grasos, tales como laurato de sorbitano o estearato de sorbitano. Ejemplos de tales activadores son aquéllos que pueden obtenerse comercialmente Crill 1, Crill 3 o Crodesta F10 de Croda.
- De acuerdo con la invención asciende la proporción de activador con respecto al polímero catiónico a $> 10 : 100$ [% en peso/% en peso], preferentemente a de 10,5 a 50 : 100 [% en peso/% en peso], de manera especialmente preferente a de 11,5 a 20 : 100 [% en peso/% en peso].
- En los espesantes de acuerdo con la invención pueden estar contenidos además del polímero catiónico y el activador aún otros componentes. Otros componentes adecuados se definen en más detalle en el siguiente texto en el contexto de la preparación del espesante o del polímero catiónico. Otros componentes adecuados pueden ser por ejemplo aceites y disolventes.
- En el espesante de acuerdo con la invención puede encontrarse el polímero catiónico dispersado en la fase de aceite, preferentemente como dispersión inversa, dispersión de agua en aceite o como polímero catiónico libre de agua dispersado en aceite.
- Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de los espesantes de acuerdo con la invención. Los procedimientos de preparación de espesantes como tales así como procedimientos para la preparación de un polímero los conoce el experto. Preferentemente se obtiene el polímero mediante una polimerización en emulsión, en particular mediante una polimerización en emulsión inversa. Preferentemente se prepara en primer lugar el polímero y a continuación de la polimerización, preferentemente mediante polimerización en emulsión inversa, se añade el activador con obtención del espesante.
- El polímero catiónico puede prepararse de diversas maneras, preferentemente mediante polimerización en emulsión, en particular mediante polimerización en emulsión inversa. Por polimerización en emulsión inversa entiende el experto generalmente procedimientos de polimerización de acuerdo con la siguiente definición: se dispersan los monómeros hidrófilos en una fase de aceite hidrófoba. La polimerización se realiza directamente en esta partícula de monómero hidrófilo mediante adición del iniciador.
- Además es preferente que tras la polimerización en emulsión inversa y antes de la adición de activador se separen por destilación al menos una cantidad parcial de agua y al menos una cantidad parcial de las partes constituyentes de bajo punto de ebullición de la fase de aceite, en particular por medio de la tecnología LDP (tecnología de polímero de dispersión líquido). La tecnología LDP como tal la conoce el experto, ésta se describe por ejemplo en el documento WO 2005/097834.
- Las siguientes aplicaciones se aplican, en tanto que no se indique lo contrario, para todos los tipos de polimerización en emulsión, tal como por ejemplo para la polimerización en emulsión en agua, que representa entonces la fase continua, y en particular también para la polimerización en emulsión inversa, en la que la fase de aceite hidrófoba representa la fase continua. Para la polimerización se usa un iniciador de la polimerización adecuado. Se prefieren los iniciadores redox y/o iniciadores de la polimerización radicalarios térmicamente activables.
- Los iniciadores radicalarios térmicamente activables adecuados o el componente oxidativo del par de iniciadores redox son sobre todo aquéllos 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 dibenzoílo, hidroperóxido de benzoílo, peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, 2,5-dimetil-2,5-bis(hidroperoxi)hexano, ácido perbenzoico, peroxipivalato de t-butilo, peracetato de t-butilo, peróxido de dilauroílo, peróxido de dicaprioloílo, peróxido de diestearoílo, peróxido de dibenzoílo, 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 persulfato de sodio.
- Los persulfatos (peroxodisulfatos), en particular persulfato de sodio, se los más preferentes.

- 5 En la realización de la polimerización en emulsión se usa el iniciador en 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 usados. La cantidad de iniciador asciende preferentemente a aproximadamente del 0,05 % al 2 % en peso y en particular a del 0,1 % al 1 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados.
- 10 La polimerización en emulsión se realiza habitualmente a de 0 °C a 100 °C. Ésta puede realizarse tanto como procedimiento discontinuo como también en forma de un procedimiento de alimentación. En el modo de conducción de alimentación se dispone al menos una parte del iniciador de la polimerización y eventualmente una parte de los monómeros, se calienta hasta la temperatura de polimerización y se alimenta a continuación el resto de la mezcla básica de la polimerización, habitualmente a través de varias alimentaciones separadas, de las que una o varias contienen los monómeros en forma pura o emulsionada, de manera continua o gradual con mantenimiento de la polimerización. Preferentemente se realiza la alimentación de los monómeros en forma de una emulsión de monómeros. De manera paralela a la alimentación de monómeros puede dosificarse otro iniciador de la polimerización.
- 15 En formas de realización preferentes se dispone la cantidad de iniciador total, es decir de manera paralela a la alimentación de monómeros no se realiza ninguna otra dosificación de iniciador.
- 20 En una forma de realización preferente se dispone por tanto completamente el iniciador de la polimerización radicalario térmicamente activable y puede alimentarse la mezcla de monómeros, preferentemente en forma de una emulsión de monómeros. Antes de iniciar la alimentación de la mezcla de monómeros, se lleva el recipiente a la temperatura de activación del iniciador de la polimerización radicalario térmicamente activable o una temperatura más alta. Como temperatura de activación se considera la temperatura a la que tras una hora se ha descompuesto al menos la mitad del iniciador.
- 25 De acuerdo con otro modo de preparación preferente se obtiene el polímero catiónico 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 agente de oxidación y al menos un componente de agente de reducción, estando presentes en el medio de reacción preferentemente de manera adicional iones de metales pesados como catalizador, por ejemplo sales de cerio, manganeso o hierro(II).
- 30 Los componentes de agentes de oxidación adecuados son 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 dicitohexilo, peróxido de dibenzoílo, peróxido de dilauroílo y peróxido de diacetilo. Se prefieren peróxido de hidrógeno y hidroperóxido de terc-butilo.
- 35 Los componentes de agente de reducción adecuados son sulfitos de metal alcalino, ditionitos de metal alcalino, hiposulfitos de metal alcalino, hidrogenosulfito de sodio, Rongalit C (formaldehído-sulfoxilato de sodio), mono- y dihidroxiacetona, azúcar (por ejemplo glucosa o dextrosa), ácido ascórbico y sus sales, aducto de acetona-bisulfito y/o una sal de metal alcalino del ácido hidroximetanosulfínico. Se prefieren hidrogenosulfito de sodio o metabisulfito de sodio.
- 40 Como componente de agente de reducción o catalizador son adecuadas también 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 uso de agente de oxidación ascienden a del 0,001 % al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,005 % al 1,0 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,01 % al 0,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados. Los agentes de reducción se usan en cantidades del 0,001 % al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,005 % al 1,0 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,01 % al 0,5 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados.
- 50 Un sistema de iniciador redox especialmente preferente es el sistema 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, en particular 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, de manera especialmente preferente 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 Otro sistema de iniciador redox especialmente preferente 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 manera especialmente 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.

Preferentemente se prepara el polímero catiónico mediante polimerización en emulsión inversa, preparándose en primer lugar una fase acuosa de los componentes solubles en agua y una fase de aceite de manera separada una de otra. A continuación se mezclan las dos fases entre sí con obtención de una dispersión de agua en aceite. La mezcla se polimeriza, añadiéndose un sistema de iniciador redox, eventualmente puede añadirse a continuación aún un iniciador térmico o, en caso de que ya esté presente, puede activarse térmicamente.

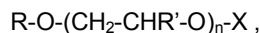
En la fase acuosa están contenidos, por ejemplo, un agente de transferencia de cadena, un agente reticulador, un monómero catiónico y eventualmente un monómero neutro así como el monómero asociativo, así como eventualmente otros componentes. Otros componentes adecuados son por ejemplo agentes formadores de complejos para sales, tal como sal de pentasodio del ácido dietilentriamin-pentaacético, o compuestos que pueden usarse para el ajuste del valor de pH, tal como ácido cítrico. Además puede estar contenido en la fase acuosa eventualmente un monómero aniónico.

En la 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 eventualmente el monómero asociativo. Además puede estar contenido en la fase de aceite eventualmente un monómero no iónico.

Los emulsionantes, estabilizadores, aceites de bajo punto de ebullición y aceites de alto punto de ebullición como tales los conoce el experto. Estos compuestos pueden usarse de manera individual o en forma de mezclas.

Los emulsionantes típicos son emulsionantes aniónicos tales como por ejemplo laurilsulfato de sodio, trideciletersulfatos de sodio, sal de sodio de dioctilsulfosuccinato y sales de sodio de alquilarilpolietersulfonatos; y emulsionantes no iónicos, tales como por ejemplo alcoholes de alquilarilpoliéter y copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno. El trioleato de sorbitano es igualmente adecuado como emulsionante.

Los emulsionantes preferentes presentan la siguiente 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
n representa un número entero de 2 a 100.

Los estabilizadores adecuados se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 172 025 o EP-A 172 724. Los estabilizadores preferentes son copolímeros de metacrilato de estearilo y ácido metacrílico.

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

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

En la polimerización en emulsión inversa puede mantenerse constante la temperatura o puede aumentar ésta también. El aumento de la temperatura puede realizarse continuamente o en etapas. Así puede aumentar por ejemplo la temperatura durante la polimerización en de 0,2 °C a 10 °C por minuto, preferentemente de 1 °C a 3 °C por minuto. El aumento de la temperatura se controla mediante la velocidad de la adición de iniciador. El valor de partida de la temperatura puede ascender a de 0 °C a 30 °C, preferentemente de 10 °C a 20 °C.

En otra forma de realización de la presente invención se mantiene constante la temperatura en la polimerización en emulsión inversa (modo de conducción en frío), la temperatura asciende a de 0 °C a 30 °C, preferentemente de 10 °C a 20 °C. En otra forma de realización de la presente invención se mantiene constante la temperatura en un intervalo de temperatura más alto (modo de conducción en caliente). La temperatura asciende en la polimerización a de 40 °C a 150 °C, preferentemente a de 70 °C a 120 °C.

En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención se mantiene constante la temperatura durante la polimerización en emulsión inversa, ascendiendo la temperatura a al menos 40 °C, preferentemente a de 50 °C a 90 °C.

Siempre que en el contexto de la presente invención en una polimerización, en particular en una polimerización en emulsión inversa, se mantenga constante la temperatura, esto significa que a partir del inicio de la polimerización se mantiene la temperatura en un valor constante. Como temperatura constante se consideran oscilaciones de +/- 5 °C, preferentemente +/- 2 °C y en particular +/- 1 °C durante el proceso de polimerización (con respecto al valor de temperatura constante deseado). La temperatura se mantiene constante hasta que finaliza la polimerización, preferentemente es esto el caso tras una conversión de más del 90 % de los monómeros usados, más preferentemente de más del 95 % en peso y de manera especialmente preferente con conversión completa (100 %

en peso). La temperatura puede mantenerse constante, evacuándose el calor de reacción producido mediante enfriamiento. El inicio de la polimerización es normalmente la adición del iniciador de la polimerización, preferentemente la adición de un sistema de iniciador redox. Normalmente se calienta en primer lugar el sistema hasta la temperatura deseada y se espera con agitación hasta que la temperatura sea constante. A continuación se realiza la adición del iniciador de la polimerización, de manera que el proceso de polimerización se pone en marcha. En una forma de realización de la presente invención se mantiene constante la temperatura en un valor que se encuentra por encima del punto de fusión del monómero asociativo usado.

Otro objeto 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 asciende a de 1 a < 7.

Otro objeto 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 de pH de la formulación asciende a de 7 a 13.

En las formulaciones ácidas o alcalinas que contienen tensioactivos de acuerdo con la invención pueden estar contenidos otros ingredientes, que los conoce el experto. Los ingredientes adecuados comprenden una o varias sustancias del grupo de las sustancias soporte, agentes blanqueadores, activadores de blanqueo, enzimas, electrolitos, disolventes no acuosos, agentes de ajuste de pH, perfumes, vehículos de perfume, agentes fluorescentes, colorantes, agentes hidrótopos, inhibidores de espuma, aceites de silicona, polímeros anti-redeposición, blanqueadores ópticos, inhibidores del agrisado, agentes que impiden el encogimiento, agentes anti-arrugas, inhibidores de la transferencia de color, principios activos antimicrobianos, germicidas, fungicidas, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, agentes antiestáticos, agentes que facilitan el planchado, agentes de fobización e impregnación, agentes de resistencia al hinchamiento y desplazamiento así como absorbedor UV.

En una forma de realización de la presente invención está contenido en las formulaciones que contienen tensioactivos, en particular en formulaciones ácidas que contienen tensioactivos, menos del 1 % en peso de espesante (con respecto a la formulación total), obteniéndose el polímero catiónico del espesante mediante polimerización en emulsión inversa a temperatura constante. Preferentemente está contenido en las formulaciones del 0,1 a < 1 % en peso de espesante.

Otro objeto de la presente invención es el uso de una formulación ácida que contiene tensioactivos de acuerdo con la invención en la cosmética para el cabello, en el estilismo del cabello, como champú, como suavizante, como acondicionador, como crema para la piel, como gel de ducha, como suavizante para la colada, o como agente limpiador ácido, preferentemente para el aseo o el baño.

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

Otro objeto de la presente invención es el uso del espesante de acuerdo con la invención como agente modificador de la viscosidad, para la optimización de la dilución por cizallamiento, como espesante, para la estabilización de ingredientes que flotan 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:

Monómeros

ACM	acrilamida
AA	ácido acrílico
MAA	ácido metacrílico
NaAc	acrilato de sodio
TMAEC	cloruro de acrilato de 2-trimetilamónioetilo
TMAEMC	cloruro de metacrilato de 2-trimetilamónioetilo
BEM	metacrilato de behenilo-25
MBA	metilen-bis-acrilamida (agente reticulador)
TAAC	cloruro de tetraalil-amónio (agente reticulador)
NaHP	hipofosfite de sodio (agente de transferencia de cadena)
C16EO25MAc	metacrilato de éter de alcohol graso(C ₁₆ -C ₁₈)-(etilenglicol) ₂₅

Otros

pphm	partes por cien partes de monómero (con respecto a los componentes a) y b))
VE	Completamente desalinizado

La invención se aclara a continuación por medio de los ejemplos.

Ejemplos**Ejemplo de comparación V1**

Síntesis de un espesante/polímero partiendo de monómeros catiónicos sin monómero asociativo, sin embargo con agente reticulador y agente de transferencia de cadena así como temperatura de polimerización creciente.

5 Una fase acuosa de componentes solubles en agua se prepara mediante mezclado de los siguientes componentes:

- 1,23 g (0,5 pphm) de ácido cítrico 1-hidrato,
- 43,73 g (17,85 pphm) de agua,
- 0,7 g (0,29 pphm) de sal de pentasodio de ácido dietilentriamin-pentaacético,
- 10 14,78 g (0,06 pphm) de metilbisacrilamida (1 % en agua),
- 4,9 g (0,02 pphm) de cloruro de tetra-alilamonio (1 % en agua),
- 8 g (0,16 pphm) de hipofosfito de sodio (5 % en agua), y
- 326,66 g (100 pphm) de cloruro-metacrilato de 2-trimetilamonioetilo (metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado) (TMAEMC, 75 % en agua).

Una fase de aceite se prepara mediante mezclado de los siguientes componentes:

- 15 8 g (2,45 pphm) de trioleato de sorbitano (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]),
- 951,29 g (61,75 pphm) de estearato de 2-etilhexilo (Crodamol OS) y
- 60,17 g (24,56 pphm) de hidrocarburo alifático desaromatizado [Exxsol D40].

20 Las dos fases se mezclan en una proporción de 58,2 partes de fase acuosa con respecto a 41,8 partes de fase de aceite con alto cizallamiento y por consiguiente se prepara una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite producida se proporciona en un reactor, que está equipado con conducción de pulverización de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión se lava con nitrógeno, de manera que se separa el oxígeno y se enfría entonces hasta 20 °C.

25 La polimerización se consigue mediante 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 hidroperóxido de terc-butilo (1 % en hidrocarburo alifático desaromatizado [Exxsol D40]).

30 El par redox se añade gradualmente de modo que se realiza un aumento de la temperatura de 2 °C/min. Después de que se haya alcanzado la isoterma, se añade en 2 etapas (la 2ª etapa tras 45 min) un iniciador de radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) y se mantiene la emulsión durante 75 minutos en 85 °C.

Por medio de destilación a vacío se separan agua y partes constituyentes de bajo punto de ebullición de la fase de aceite (Exxsol D40).

35 Al producto destilado a vacío se añade estearato de 2-etilhexilo (Crodamol OS), de manera que se consigue un contenido en sólidos del 53,5 %. Después se añade el 7 % (con respecto a la proporción en masa total de este producto) de un alcoxilato de alcohol que contiene grasa [poli(3-6)etoxilato de alcohol C6-C17 (secundario): 97 % de etoxilato de alcohol secundario + 3 % de poli(óxido de etileno)], denominado Tergitol™ 15-S-7 (n.º CAS 84133-50-6), para la preparación de un espesante (dispersión) con el 50 % de proporción de sólido polimérico. La proporción de activador con respecto a polímero catiónico asciende por consiguiente a 14,0 : 100 [% en peso / % en peso].

Ejemplo de comparación V2

40 Síntesis de un espesante/polímero partiendo de monómeros catiónicos sin monómero asociativo y agente de transferencia de cadena, sin embargo con agente reticulador así como temperatura de polimerización creciente.

La síntesis se realiza como en V1, sin embargo con la diferencia de que no se añade a esto hipofosfito de sodio (5 % en agua) ni cloruro de tetraalilamonio (1 % en agua) y para ello se eleva la cantidad de agua en 12,9 g de agua. La proporción de activador con respecto a polímero catiónico asciende a 14,0 : 100 [% en peso / % en peso].

Ejemplo de comparación V3

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

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

- 50 1,88 g (0,5 pphm) de ácido cítrico 1-hidrato,
- 109,85 g (29,32 pphm) de agua,

1,07 g (0,29 pphm) de sal de pentasodio de ácido dietilentriamin-pentaacético,
500,00 g (100 pphm) de cloruro-metacrilato de 2-trimetilamonioetilo (metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado) (TMAEMC 75 % en agua).

Una fase de aceite se prepara mediante mezclado de los siguientes componentes:

- 5 12,24 g (2,45 pphm) de trioleato de sorbitano (75 % en hidrocarburo alifático desaromatizado [Exxsol D40]),
103,83 g (5,22 pphm) de un estabilizador polimérico: copolímero de metacrilato de estearilo-ácido metacrílico (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].

- 10 Las dos fases se mezclan en una proporción de 58,2 partes de fase acuosa con respecto a 41,8 partes de fase de aceite con alto cizallamiento para la preparación de una emulsión de agua en aceite. La emulsión de agua en aceite producida se proporciona en un reactor, que está equipado con conducción de pulverización de nitrógeno, agitador y termómetro. La emulsión se lava con nitrógeno, de manera que se separa el oxígeno.

La polimerización se consigue mediante adición de un par redox, que está compuesto de

- 15 13 g (0,05 pphm) de metabisulfito de sodio (1 % en agua VE) y
13 g (0,05 pphm) de hidroperóxido de terc-butilo (1 % en agua VE).

La velocidad para la adición del par redox es 13 g en 2 horas, manteniéndose la temperatura constante en 50 °C. Después se añade en 2 etapas (la 2ª etapa tras 45 min) un iniciador de radicales libres (2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), CAS: 13472-08-7) y se mantiene la emulsión durante 75 minutos en 85 °C.

- 20 Por medio de destilación a vacío se separan agua y partes constituyentes de bajo punto de ebullición de la fase de aceite (Exxsol D40).

Al producto destilado a vacío se añade estearato de 2-etilhexilo (Crodamol OS) para conseguir un contenido en sólidos del 53,5 %. Después se añade el 7 % (con respecto a la proporción en masa total de este producto) de un alcoholato de alcohol que contiene grasa [poli(3-6)etoxilato de alcohol C6-C17 (secundario): 97 % de etoxilato de alcohol secundario + 3 % de poli(óxido de etileno)], denominado Tergitol™ 15-S-7 (n.º CAS 84133-50-6), para la preparación de un espesante (dispersión) con el 50 % de proporción de sólido polimérico. La proporción de activador con respecto a polímero catiónico asciende por consiguiente a 14,0 : 100 [% en peso / % en peso].

- 25

Ejemplos de comparación V4 - V5

Tal como V1, sin embargo modificaciones de acuerdo con la tabla 1:

30

Tabla 1

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

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

Ejemplo 1

- 35 Espesantes / polímeros partiendo de monómeros catiónicos con monómero asociativo:

Los siguientes ejemplos de acuerdo con la tabla 2 se preparan tal como el ejemplo de comparación V3 considerando las modificaciones indicadas en la composición de monómeros y en la conducción de la temperatura. El monómero asociativo C16EO25MAc se añade a la fase de aceite. Se usa el producto comercial Plex 6954 O, que contiene el 60 % en peso de monómero asociativo y como disolvente agua y MAA en la proporción de aproximadamente 1 : 1. Las indicaciones de peso en la tabla 2 se refieren a la cantidad de monómero asociativo sin disolvente. La proporción de activador con respecto a polímero catiónico asciende en todos los ejemplos de acuerdo con la tabla 1 en cada caso a 14,0 : 100 [% en peso / % en peso], en tanto que no se indique lo contrario tienen los respectivos espesantes (dispersión) el 50 % de proporción de sólido polimérico.

- 40

Tabla 2

Ejemplos	C16EO25Mac (pphm)	TMAEMC (pphm)	MBA	TAAC	NaHP	Observación
1.1	0,19	99,75	-	-	-	
1.2	0,19	99,75	-	-	-	conducción de la temperatura como V1; 30 % de proporción de sólido polimérico; cantidad de activador adaptada de manera correspondiente
1.3	0,19	99,75	-	-	-	conducción de la temperatura tal como V1, sin embargo +1 °C /min
1.4	0,19	99,75	-	-	0,16	conducción de la temperatura como V1
1.5	0,19	99,75	0,06	0,02	0,05	
1.6	0,19	99,75	-	-	-	conducción de la temperatura como V1
1.7	0,38	74,50				25 pphm de acrilamida
1.9	0,76	99,00				
1.10	0,38	49,5				50 pphm de acrilamida,

Procedimientos de medición generales:

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

Determinación de la viscosidad

Considerando las instrucciones según las normas DIN 51550, DIN 53018, DIN 53019 se miden las viscosidades indicadas en mPas con el viscosímetro Brookfield modelo DV II, cuando no se indique lo contrario en las siguientes tablas, con el número de revoluciones 10 revoluciones por minuto con el husillo n.º 2.

10 **Determinación de la dilución de cizallamiento**

Se mide en un reómetro de rotación ASC (*automatic sample changer*) de la empresa Antonpaar, con la geometría de cilindro CC27, el radio del cuerpo de medición de 13,33 mm y el radio del vaso de medición de 14,46 mm. La temperatura de medición asciende a 23 °C. Las muestras se miden en cizallamiento estacionario comenzando con cizallamiento pequeño hasta grande ($0,01 \text{ s}^{-1}$ - 1000 s^{-1}) y de vuelta (1000 s^{-1} - $0,01 \text{ s}^{-1}$).

15 **Ejemplo 2**

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

20 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 tras la destilación de manera correspondiente a la concentración de activador (A %) indicada en la tabla 3 en el espesante (todas las indicaciones en % en peso con respecto a la cantidad de polímero catiónico en el espesante). Todos los espesantes (dispersión) así preparados tienen el 50 % de proporción de sólido polimérico. Los espesantes se añaden a continuación con agitación al agua. Estas formulaciones acuosas obtenidas a este respecto contienen el 1 % en peso de espesante con respecto al 99 % en peso de agua, o sea el 0,5 % en peso de polímero con respecto al 99,5 % en peso de agua. Vgl. significa ejemplo de comparación.

25

Tabla 3

Ejemplos	A %	Velocidad de espesamiento (viscosidad Brookfield mPas*s) de las formulaciones acuosas							
		1 min.	2 min.	3 min.	5 min.	10 min.	20 min.	40 min.	1 hora
2.1 (Vgl.)	2,0	20	20	24	28	36	248	4800	7370
2.2 (Vgl.)	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

5 Las formulaciones acuosas que se basan en espesantes con un 6 % de activador (ejemplo 2.2) han conseguido tras 5 minutos únicamente una viscosidad en el intervalo de mPas de tres dígitos inferior. A diferencia de esto se encuentra el correspondiente valor del ejemplo 2.3 (14,0 % de activador) tras 5 minutos ya en el intervalo de mPas de cuatro dígitos medio.

Ejemplo 3

Aplicación de los espesantes / polímeros en formulaciones convencionales de suavizantes

10 **W1:** Preparación de un suavizante de cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio (DHTDMAC) (4 % de proporción activa)

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 durante 15 minutos hasta 50 °C con agitación constante. La mezcla se enfría hasta 30 °C con agitación. El valor de pH se ajusta mediante adición de solución de ácido cítrico hasta 4,0. El suavizante se homogeneiza mediante agitación.

15 Viscosidad LV Brookfield (22 °C" 30 rpm) = 90 mPa·s.

W3: Preparación de un suavizante de metosulfato de éster de ácido graso de di-sebo de metiltris(hidroxietil)amonio, parcialmente hidrogenado (5,5 % de proporción activa)

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

20 Adición del espesante a las formulaciones de suavizante W1 a W3:

Los espesantes de acuerdo con el ejemplo 1 (tabla 2) o los ejemplos de comparación se añaden a temperatura ambiente lentamente a la respectiva formulación de suavizante y se agitan hasta que la formulación se haya homogeneizado. La viscosidad Brookfield se mide un día tras la preparación. Los resultados están resumidos en la tabla 4.

25

Tabla 4: rendimiento de espesante y dilución por cizallamiento en suavizantes

Reología de suavizantes que contienen espesantes / polímeros partiendo de monómeros catiónicos:

N.º de ejemplo	Formulación	N.º de espesante	Concentración de espesante (%)	Viscosidad a 0,1 s ⁻¹ (mPa*s)	Viscosidad a 10 s ⁻¹ (mPa*s)	Viscosidad a 100 s ⁻¹ (mPa*s)	Viscosidad a 1000 s ⁻¹ (mPa*s)
3.1 (Vgl)	W3	V1	0,5	27992	833	221	63
3.2	W3	1.5	0,5	65986	1599	377	67
3.3 (Vgl)	W3	V1	1,0	47051	1441	352	106
3.4 (Vgl)	W3	V3	1,0	11062	901	213	56
3.5	W3	1.7	1,0	58440	2579	470	104

Adicionalmente al alto rendimiento de espesamiento, también la dilución por cizallamiento porcentual relativa en los espesantes de acuerdo con la invención está mucho más marcada que en los ejemplos de comparación sin monómero asociativo (como 3.1, 3.3 y 3.4).

Ejemplo 4

5 Aplicación de los espesantes / polímeros en formulaciones convencionales de agentes limpiadores ácidos

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

		pH = 5,3;
	12 g	de etoxilato de oxoalcohol C13-C15 con 8 OE
	4 g	de etoxilato de oxoalcohol C13-C15 con 5 OE
10	2,5 g	de etoxilato de etilhexanol
	81,5 g	de agua VE

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

		pH = 1,8;
	10,3 g	de etoxilato de oxoalcohol C13-C15 con 8 OE
	3,4 g	de etoxilato de oxoalcohol C13-C15 con 5 OE
15	2,2 g	de alcoxilato de etilhexanol
	8,6 g	de ácido cítrico
	75,5 g	de agua VE

20 La adición de los respectivos espesantes a estas formulaciones convencionales se realiza tal como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 3. La viscosidad Brookfield se mide un día tras la preparación. Los resultados están resumidos en la tabla 5.

Tabla 5: rendimiento de espesante en agentes limpiadores ácidos

Reología de agentes limpiadores ácidos que contienen espesantes / polímeros partiendo de monómeros catiónicos:						
N.º de ejemplo	Formulación	N.º de espesante	Concentración de espesante (%)	Viscosidad a 0,1 s-1 (mPa*s)	Viscosidad a 10 s-1 (mPa*s)	Viscosidad a 100 s-1 (mPa*s)
4.1 (Vgl)	R1	V1	1	16408	1850	618
4.2	R1	1.5	1	140080	6100	1425
4.3 (Vgl)	R1	V3	1	4620	810	232
4.4	R1	1.7	1	13124	1163	301
4.5 (Vgl)	R2	V1	1	7550	962	350
4.6 (Vgl)	R2	V3	1	927	405	140
4.7	R2	1.5	1	20918	1775	593

25 Adicionalmente al alto rendimiento de espesamiento, también la dilución por cizallamiento porcentual relativa en los espesantes de acuerdo con la invención está mucho más marcada que en los ejemplos de comparación sin monómero asociativo (como 4.1)

Ejemplo 5

Aplicación de los espesantes / polímeros en formulaciones acuosas

30 Las formulaciones acuosas se preparan tal como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 2. La viscosidad Brookfield se mide un día tras la preparación. Los resultados están resumidos en la tabla 6.

Tabla 6

Reología de espesantes / polímeros partiendo de monómeros catiónicos en agua							
N.º de ejemplo	Formulación	N.º de espesante	Concentración de espesante (%)	Brookfield husillo 3 (1 rpm)/mPas	Brookfield husillo 3 (10 rpm)/mPas	Brookfield husillo 3 (50 rpm)/mPas	Brookfield husillo 3 (100 rpm)/mPas
5.1 (Vgl)	agua	V2	1	120	20	36	42
5.2	agua	1.2	1	480	300	182	145

Ejemplo 6

En las siguientes tablas 7 y 8 se somete a estudio la estabilidad en almacenamiento de los espesantes de acuerdo con la invención (de acuerdo con el ejemplo 1) o correspondientes formulaciones de suavizante (de acuerdo con el ejemplo 3). Se muestra que los espesantes de acuerdo con la invención son claramente más estables.

5

Tabla 7:

Estabilidad en almacenamiento de espesantes / polímeros partiendo de monómeros catiónicos:					
Ejemplo	N.º de espesante	Precipitado de manera inmediata	Precipitado tras 4 días a 40 °C	Precipitado tras 3 semanas a 40 °C	Precipitado tras 10 semanas a 40 °C
6.1 (Vgl)	V1	ninguno	claramente, puede redispersarse	claramente, puede redispersarse	claramente, puede redispersarse
6.2	1.1	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
6.3	1.2	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
6.4	1.3	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
6.5	1.4	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
6.6	1.5	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno

Tabla 8

Estabilidad en almacenamiento de suavizantes W1 que contienen espesantes / polímeros partiendo de monómeros catiónicos:					
Ejemplo	Dispersión LDP catiónica	Precipitado de manera inmediata	Precipitado tras 4 días a 40 °C	Precipitado tras 3 semanas a 40 °C	Precipitado tras 10 semanas a 40 °C
6.7 (Vgl)	V1	ninguno	claramente, puede redispersarse	claramente, puede redispersarse	claramente, puede redispersarse
6.8	1.1	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
6.9	1.2	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
6.10	1.3	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
6.11	1.4	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno
6.12	1.5	ninguno	ninguno	ninguno	ninguno

Ejemplo 7

10 Espesantes / polímeros partiendo de monómeros catiónicos con monómero asociativo así como la influencia de la cantidad de activador sobre la velocidad de espesamiento en formulaciones de suavizante:

15 Los ejemplos 2.1 a 2.5 descritos en la tabla 3 en formulación acuosa se realizan de manera análoga de acuerdo con la tabla 9 como ejemplos 7.1-7.5 en formulaciones de suavizante con suavizantes (W3) de acuerdo con el ejemplo 3: de nuevo se varía la concentración de activador (A %) en el espesante, variándose la cantidad de activador añadida tras la destilación de manera correspondiente a la concentración de activador (A %) indicada en la tabla 9 en el espesante (todas las indicaciones en % en peso con respecto a la cantidad de polímero catiónico en el espesante). Todos los espesantes (dispersión) así preparados tienen el 50 % de proporción de sólido polimérico. Estos espesantes se añaden con agitación al suavizante W3. Las formulaciones de suavizante espesadas obtenidas a este respecto contienen el 1 % en peso de espesante con respecto al 99 % en peso de suavizante W3, o sea el 0,5 % en peso de polímero con respecto al 99,5 % en peso de suavizante W3.

20

Tabla 9

Ejemplo	A %	Velocidad de espesamiento (viscosidad Brookfield mPas*s a 10 rpm)								
		1 min	2 min	3 min	5 min	10 min	20 min	40 min	1 h	3 h
7.1 (Vgl.)	3,0	152	244	368	644	1316	2376	3616	4930	9180
7.2 (Vgl.)	6,0	248	492	784	1400	2468	3336	4520	5020	7560
7.3	14,0	1900	2900	3680	4650	5200	5420	5600	5750	6280
7.4	20,0	2700	3572	3996	4600	4690	4650	4880	4820	5400
7.5	34,0	5600	5560	5480	5340	5200	4810	4810	4810	5000

5 Los suavizantes a base de espesantes con un contenido en activador de más del 10 % (ejemplo 7.3-7.5) han conseguido en el intervalo de 5 minutos aproximadamente el 75 % de la viscosidad final. Por debajo de este límite puede conseguirse este valor sólo tras 40 minutos. Cuanto más alta se ajuste la concentración de activador, más rápidamente se consigue la viscosidad final en la formulación.

Ejemplo 8

Influencia de la cantidad de agente reticulador sobre la solubilidad de los polímeros contenidos en el espesante (partiendo de monómeros catiónicos):

10 La medición expuesta en la tabla 10 de las proporciones poliméricas solubles se realiza de acuerdo con el 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 10: Determinación de la solubilidad de los copolímeros de TMAEMC contenidos en el espesante por medio de la ultracentrifugación analítica (AUZ)

Ejemplos	Polímero	Copolímero de TMAEMC soluble en espesante (dispersión) (% con respecto a todo el polímero)
8.1 (Vgl.)	V1	24
8.2 (Vgl.)	V5	<1
8.3	1.6	100
8.4	1.9	100
8.5 (Vgl.)	V4	22
8.6	1.10	83

15 Los copolímeros de TMAEMC, que se prepararon con 800 ppm y más agente reticulador, contienen proporciones solubles en menos del 24 %. Los copolímeros de TMAEMC, que se prepararon sin agente reticulador y eventualmente con menos de 1 ppm de monómeros asociativos, contienen proporciones solubles en más del 99 %. La acrilamida como comonómero en el copolímero de TMAEMC reduce la solubilidad del copolímero.

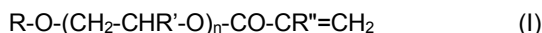
20

REIVINDICACIONES

1. Espesante que contiene

i) al menos un polímero catiónico que puede prepararse mediante polimerización de

- 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, que se selecciona de un compuesto de acuerdo con la fórmula (I)



en la que

R es igual a alquilo C₆-C₅₀, preferentemente alquilo C₈-C₃₀, en particular alquilo C₁₆-C₂₂,
 R' es igual a H o alquilo C₁-C₄, 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,

- c) del 0 % al 0,3 % en peso de al menos un agente reticulador,
 d) del 0,01 % al 0,1 % en peso de al menos un agente de transferencia de cadena,

ii) al menos un activador, siendo el activador un tensioactivo,

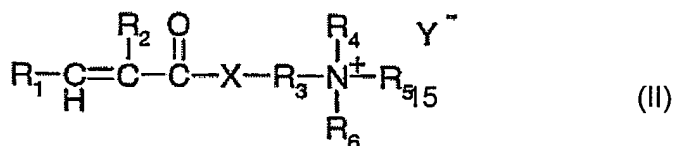
en el que la proporción de activador con respecto a polímero catiónico asciende a > 10 con respecto al 100 [% en peso / % en peso]

y 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 o el 100 % en peso de al menos un monómero catiónico y las proporciones solubles en agua del polímero catiónico ascienden a más del 25 % en peso (con respecto al peso total del polímero catiónico).

2. Espesante de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el polímero catiónico el monómero asociativo etilénicamente insaturado de acuerdo con el componente b) es un compuesto de acuerdo con la fórmula (I), en la que

R es igual a alquilo C₁₆-C₂₂,
 R' es igual a H,
 R'' es igual a H o metilo y
 n es igual a 25.

3. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** en el polímero catiónico el monómero catiónico de acuerdo con el componente a) se selecciona de un compuesto de acuerdo con la fórmula (II)



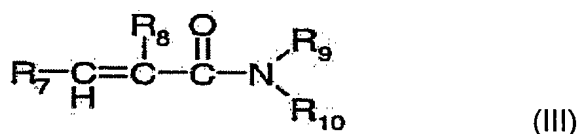
en la que

- R₁ es igual a H o alquilo C₁-C₄,
 R₂ es igual a H o metilo,
 R₃ es igual a alquileno C₁-C₄,
 R₄, R₅ y R₆ independientemente entre sí son H o alquilo C₁-C₃₀,
 X es igual a -O- o -NH- e
 Y es igual a Cl; Br; I; hidrogenosulfato o metosulfato.

4. Espesante de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** en el monómero catiónico de acuerdo con la fórmula (II)

- i) R₁ y R₂ son iguales a H o
 ii) R₁ es igual a H y R₂ es igual a CH₃.

5. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en el polímero catiónico el monómero no iónico de acuerdo con el componente a) se selecciona de N-vinilpirrolidona, N-vinilimidazol o un compuesto de acuerdo con la fórmula (III)



en la que

R₇ es igual a H o alquilo C₁-C₄,

R₈ es igual a H o metilo, y

5 R₉ y R₁₀ independientemente entre sí son H o alquilo C₁-C₃₀.

6. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en el polímero catiónico el agente reticulador (componente c) 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 poliopolialiléteres tales como polialilsacarosa o trialiléter de pentaeritrol.

7. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en el polímero catiónico el agente de transferencia de cadena (componente d) se selecciona de mercaptanos, ácido láctico, ácido fórmico, isopropanol o hipofosfitos.

8. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el activador se selecciona de alcoxilatos de alcohol graso, alquilglicósidos, alquilcarboxilatos, alquilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos secundarios y sulfatos de alcohol graso, preferentemente seleccionados de alcoxilatos de alcohol graso.

9. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se usa una mezcla de al menos 2 activadores, presentando al menos un activador un valor HLB (valor de equilibrio hidrófilo-lipófilo) de > 12 a 20 y al menos un activador presenta un valor HLB de 1 a 12.

10. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el polímero catiónico está dispersado en la fase de aceite, preferentemente como dispersión inversa, dispersión de agua en aceite o como polímero catiónico anhidro dispersado en aceite.

11. Espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** las proporciones solubles en agua del polímero catiónico ascienden a más del 40 % en peso (con respecto al peso total del polímero catiónico).

12. Procedimiento para la preparación de un espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el polímero catiónico se obtiene mediante una polimerización en emulsión, en particular mediante una polimerización en emulsión inversa.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** tras la polimerización en emulsión inversa y antes de la adición del activador se separan por destilación al menos una cantidad parcial de agua y al menos una cantidad parcial de los componentes de bajo punto de ebullición de la fase de aceite, en particular por medio de tecnología LDP (tecnología de polímero de dispersión líquido).

14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizado porque** en la polimerización en emulsión inversa se añade el componente b) en la fase de aceite.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado porque** la temperatura durante la polimerización en emulsión inversa se mantiene constante o aumenta.

16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 15, **caracterizado porque** la temperatura durante la polimerización en emulsión inversa se mantiene constante y asciende al menos a 40 °C, preferentemente a de 50 °C a 90 °C.

17. Formulación ácida que contiene tensioactivos, que contiene al menos un espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, ascendiendo el valor de pH de la formulación a de 1 a <7.

18. Uso de una formulación ácida que contiene tensioactivos de acuerdo con la reivindicación 17 en la cosmética para el cabello, en el estilismo del cabello, como champú, como suavizante, como acondicionador, como crema para la piel, como gel de ducha, como suavizante para la colada o como agente limpiador ácido, preferentemente para el aseo o el baño.

19. Formulación alcalina que contiene tensioactivos, que contiene al menos un espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, ascendiendo el valor de pH de la formulación a de 7 a 13.

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

5 21. Uso de un espesante de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 como agente modificador de la viscosidad, para la optimización de la dilución por cizallamiento, como agente espesante, para la estabilización de ingredientes flotantes con un tamaño en el intervalo de nanómetros a milímetros y/o en formulaciones ácidas o alcalinas que contienen tensioactivos.