

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 159**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/37** (2006.01)

**C11D 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2013 PCT/EP2013/074596**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14082955**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2013 E 13795253 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 2925847**

54 Título: **Líquidos detergentes acuosos espesados**

30 Prioridad:

**29.11.2012 WO PCT/CN2012/085567**

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

**07.02.2017**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)**

**Weena 455**

**3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**JARVIS, ADAM, PETER;**

**LIMER, ADAM, JOHN;**

**RYAN, PHILIP, MICHAEL y**

**THOMAS, MATTHEW, RHYS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 600 159 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

Líquidos detergentes acuosos espesados

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a composiciones detergentes acuosas que comprenden una emulsión de un polímero modificador de la reología basado en acrílico hinchable en álcali con modificación hidrofóbica, o polímero HASE.

**Antecedentes**

10 Una tendencia en la formulación de detergentes es reducir la cantidad de tensioactivo y reemplazar estos ingredientes derivados de petroquímicos por ingredientes altamente eficientes en cuanto a peso seleccionados entre polímeros limpiadores y liberadores de la suciedad, secuestrantes y cócteles de enzimas. Típicamente algo de tensioactivo se retiene en la composición y el tensioactivo alquilbencenosulfonato lineal (LAS) eficaz con frecuencia es una parte clave de la mezcla de tensioactivos. El polímero polietilenoimina etoxilada puede usarse como uno de los ingredientes eficientes en cuanto a peso. Composiciones adecuadas se enseñan, por ejemplo, en el documento WO 09153184.

15 Se ha descubierto que los consumidores prefieren que el nuevo tipo de líquido concentrado sea espeso, de manera que de la impresión de que el contenido es alto cuando está en la botella. Por otra parte, es deseable que la viscosidad de vertido sea lo suficientemente baja como para que la dosificación pueda efectuarse con facilidad y exactitud. Por lo tanto, es deseable una composición con comportamiento pseudoplástico.

20 Los copolímeros de emulsión hinchables en álcali hidrofóticamente modificados (HASE) son un tipo de espesante asociativo sintético. Este espesante típicamente contiene un esqueleto consistente en monómeros ácido metacrílico (MAA) y acrilato de etilo (EA) distribuidos aleatoriamente.

25 Insertados en este esqueleto hay una pequeña proporción de grupos hidrofóticamente modificados, habitualmente menos de 3 % en moles. Los monómeros para formar estos grupos hidrofóuticos a veces se denominan surfámeros o monómeros asociativos. Debido a su estructura, el copolímero, cuando se disuelve en un líquido acuoso alcalino, induce diversas fuerzas de interacción, tales como hidrofóuticos, enlaces de hidrógeno, electrostáticas, etc., y esto modifica la reología del líquido.

Los copolímeros HASE habitualmente se sintetizan mediante la técnica de polimerización en emulsión.

30 El documento US 5.015.711 (Coatex) divulga un terpolímero espesante del tipo MAA/EA/surfámero. El documento US 5.015.711 hace la siguiente divulgación: "El primer tipo de monómero, que es un ácido carboxílico con un sitio de insaturación etilénica, es un compuesto C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, de preferencia C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, que tiene un enlace etilénico y al menos un grupo carboxílico o un grupo anhídrido de ácido carboxílico. El monómero etilénico carboxilado puede seleccionarse entre monoácidos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido cinámico, diácidos tales como ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido citracónico, anhídridos de ácidos carboxílicos tales como anhídrido maleico y hemiésteres de diácidos, tales como los monoésteres C<sub>1-4</sub> de los ácidos maleico o itacónico. Sin embargo, el monómero etilénico carboxilado de preferencia es seleccionado del grupo consistente en ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico".

40 El documento US 4.384.096 divulga un copolímero que tiene 42 % de MAA, 6 % de IA, 42 % de EA y 10 % de surfámero (donde IA es ácido itacónico). El surfámero usado fue metacrilato de nonilfenoxi poli(etilenoxi)<sub>9</sub> etilo. La patente US 4.384.096 contiene una divulgación general que se refiere al uso de ácido itacónico, como sigue: "Ácido acrílico o metacrílico o una mezcla de los mismos con ácido itacónico o fumárico son preferidos, pero los ácidos crotónico y aconítico y semiésteres de estos y otros ácidos policarboxílicos tal como ácido maleico con alcanoles C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> también son adecuados, particularmente si se usan en una cantidad minoritaria en combinación con ácido acrílico o metacrílico". El polímero que contenía ácido itacónico no se probó en cuanto a su respuesta al pH.

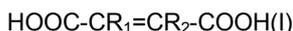
Las composiciones detergentes pseudoplásticas espesadas también se conocen por el documento US5057241.

45 La fabricación de composiciones detergentes líquidas que contienen LAS, por ejemplo composiciones destinadas a aplicaciones de lavado de ropa o limpieza de superficies duras, típicamente conlleva la neutralización del ácido alquilbencenosulfónico correspondiente con una base. Durante el procedimiento de fabricación, puede formarse temporalmente una composición con un pH muy alto. Hemos encontrado que cuando algunos polímeros HASE son expuestos a un pH por encima de alrededor de 10, puede que ya no funcionen en forma eficiente. El formulador de detergentes desearía poder tener la libertad de usar procedimientos de fabricación en los cuales el pH puede elevarse temporalmente a más de 10. Por lo tanto, es un objetivo encontrar un polímero espesante que pueda ser neutralizado junto con el tensioactivo y que pueda funcionar en forma eficiente incluso si es expuesto temporalmente a un pH de más de 10 durante el procesamiento.

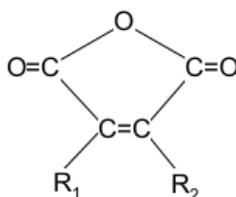
**Sumario de la invención**

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un líquido detergente acuoso espesado que comprende:

- (i) al menos 5 % en peso de un sistema tensioactivo que comprende tensioactivo aniónico,
- (ii) al menos 0,2 % en peso de un sistema espesante que comprende un copolímero lineal formado por la polimerización por adición de:
  - (A) 0,1 a 5 % en peso de un primer monómero consistente en un diácido etilénicamente insaturado de fórmula (I):



o un precursor anhídrido cíclico insaturado de este diácido etilénicamente insaturado, donde el anhídrido tiene la fórmula (II)



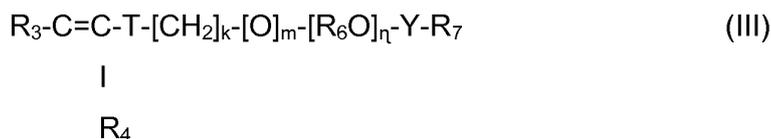
(II)

en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son seleccionados individualmente entre H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, fenilo, cloro y bromo;

(B) 15 a 60 % en peso de un segundo monómero monoácido etilénicamente insaturado consistente en ácido (met)acrílico;

(C) 30 a 70 % en peso de un tercer monómero etilénicamente insaturado consistente en un C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquil éster de ácido (met)acrílico; y

(D) 1 a 25 % en peso de un cuarto monómero etilénicamente insaturado consistente en un surfámero de fórmula (III):



en la que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son seleccionados cada uno independientemente entre H, metilo, -C(=O)OH, o -C(=O)OR<sub>5</sub>;

R<sub>5</sub> es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>;

T es -CH<sub>2</sub>C(=O)O-, -C(=O)O-, -O-, -CH<sub>2</sub>O-, -NHC(=O)NH-, -C(=O)NH-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(=O)O-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(=O)NH-, o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(=O)-;

Ar es arilo divalente;

E es H o metilo;

z es 0 o 1;

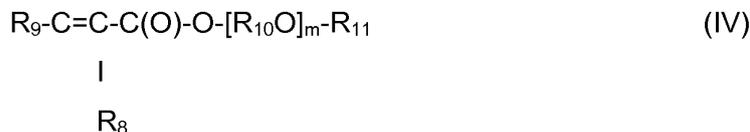
k es un número entero en el intervalo de 0 a 30; y m es 0 o 1; con la salvedad de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está en el intervalo de 1 a 30, m es 1;

(R<sub>6</sub>O)<sub>n</sub> es polioxialquileo, que es un homopolímero, un copolímero aleatorio o un copolímero de bloque de unidades C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-oxialquileo, donde R<sub>6</sub> es C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> o una mezcla de los mismos, y n es un número entero en el intervalo de 5 a 250; Y es -R<sub>6</sub>O-, -R<sub>6</sub>-, -C(=O)-, -C(=O)NH-, =R<sub>6</sub>NHC(=O)NH-, o -C(=O)NHC(=O)-; y

R<sub>7</sub> es alquilo sustituido o no sustituido seleccionado del grupo consistente en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> alquilo lineal, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> alquilo ramificado, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> alquilo carbocíclico, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> alquilo sustituido, fenilo, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> alquilo sustituido con

arilo, y éster complejo C<sub>8</sub>-C<sub>80</sub>; donde el grupo alquilo R<sub>7</sub> opcionalmente comprende uno o más sustituyentes seleccionados del grupo consistente en hidroxilo, alcoxi y halógeno.

De preferencia, el surfámtero D tiene la fórmula (IV):



5 en la que:

R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> son seleccionados cada uno independientemente entre H y C<sub>1-3</sub> alquilo;

R<sub>10</sub> es C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y mezclas de los mismos, de preferencia C<sub>2</sub>;

m, el número promedio de unidades alcoxi R<sub>10</sub>O, es de 6 a 40;

10 R<sub>11</sub> es alquilo o alquilarilo donde la parte alquilo es lineal o ramificada; y el número total de átomos de carbono es de 10 a 40.

En esta memoria, el término ácido (met)acrilico incluye tanto ácido acrilico como ácido metacrilico y el término (met)acrilato incluye tanto acrilato como metacrilato.

La viscosidad del líquido a 20 s<sup>-1</sup> y 25 °C de preferencia es al menos 0,3 Pa.s, de máxima preferencia al menos 0,4 Pa.s.

15 Las composiciones de preferencia comprenden al menos 1 % en peso del copolímero (ii).

El copolímero (ii) de preferencia tiene un peso molecular Mw de más de 250.000, de mayor preferencia más de 500.000 Daltons.

20 Los copolímeros (ii) son copolímeros acrílicos hidrofóbicamente modificados hinchables en álcali, HASE, lineales, o sea no entrecruzados. Estos polímeros requieren condiciones alcalinas para hincharse y por lo tanto deberían añadirse a la composición de tal manera que sean expuestos a condiciones alcalinas en alguna etapa durante la fabricación del líquido detergente.

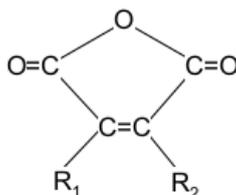
Con el fin de proporcionar una densidad de carga máxima y un hinchamiento mejorado, es preferible usar ácido maleico como el diácido (A) en el copolímero (ii). Convenientemente, se usa anhídrido maleico como el primer monómero A en la copolimerización.

25 También de acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la fabricación de una composición detergente, donde el procedimiento comprende mezclar un copolímero HASE lineal formado a partir de los Monómeros A, B, C y D descritos más arriba con un precursor ácido de un tensioactivo aniónico, y después añadir suficiente álcali como para neutralizar el ácido tensioactivo e hinchar el copolímero.

### Descripción detallada de la invención

30 Primer monómero A

El copolímero se forma usando un monómero A que puede abrir el anillo para formar una unidad diácida en el polímero. Unidad diácida significa que los grupos carboxilato están unidos a átomos de carbono adyacentes en el esqueleto de carbono del copolímero. Convenientemente, esta unidad se forma a partir de un monómero anhídrido etilénicamente insaturado cíclico de fórmula (II). Es preferible que el monómero A sea un anhídrido de este tipo.



35 (II)

en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son seleccionados individualmente entre H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, fenilo, cloro y bromo. El uso de un monómero anhídrido cíclico con insaturación etilénica da un diácido cis si se abre el anillo. Este diácido tiene ambos grupos carboxilato dispuestos en el mismo lado del polímero, pero en átomos de carbono diferentes.

De preferencia, R<sub>1</sub> es hidrógeno y R<sub>2</sub> es seleccionado del grupo que comprende hidrógeno, metilo, bromo y fenilo. De mayor preferencia, R<sub>1</sub> es hidrógeno y R<sub>2</sub> es seleccionado entre hidrógeno y metilo. De máxima preferencia, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son hidrógeno de manera que el anhídrido es anhídrido maleico. Este es el precursor para el ácido maleico. Se piensa que debido a que el ácido maleico produce grupos carboxilato en átomos de carbono adyacentes en el esqueleto del polímero, esto aumenta la densidad de carga localizada y provoca la diferencia en desempeño en comparación con copolímeros que no contienen este diácido. El ácido itacónico, que está fuera del alcance de la presente invención, proporciona un elemento polímero en que un carbono lleva dos grupos carboxilato y el otro no lleva ninguno. El ácido fumárico es el isómero trans del ácido maleico, no puede formarse a partir del monómero anhídrido maleico por hidrólisis durante la polimerización en emulsión.

10 El monómero A puede estar en el intervalo de 0,1 a 5 % en peso, de preferencia de 0,2 a 4 % en peso, de mayor preferencia de 0,3 a 1 % en peso, y óptimamente de 0,4 a 0,6 % en peso del copolímero total.

Segundo monómero B

El segundo monómero B es un monómero vinílico monoácido. Monómeros adecuados son ácido acrílico, ácido metacrílico, sales de los ácidos mencionados anteriormente y combinaciones de los mismos.

15 En las composiciones, los grupos ácidos pueden ser neutralizados para formar sales. Los contraiones típicos de las sales para los grupos ácidos son cationes de sodio, potasio, amonio y trietanolamonio.

Las cantidades del monómero vinílico monoácido en los copolímeros pueden estar en el intervalo de 15 a 60 % en peso, de preferencia de 20 a 55 % en peso, de mayor preferencia de 25 a 50 % en peso del copolímero total.

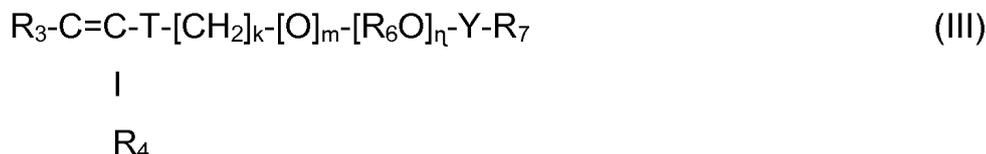
Tercer monómero C

20 El tercer monómero, C, incluye uno o más ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de ácido acrílico o metacrílico. Monómeros ésteres ilustrativos son acrilato de etilo, acrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo y mezclas de los mismos. Acrilato de etilo es el más preferido.

La cantidad de monómeros ésteres de acrilato en el copolímero puede estar en el intervalo de 30 a 70 % en peso, de preferencia de 25 a 60 % en peso, y de mayor preferencia de 40 a 65 % en peso del copolímero total.

25 Cuarto monómero D

El cuarto monómero etilénicamente insaturado consiste en un surfámero de fórmula (III):



en la que

30 R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son seleccionados cada uno independientemente entre H, metilo, -C(=O)OH, o -C(=O)OR<sub>5</sub>; y R<sub>5</sub> es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>;

T es -CH<sub>2</sub>C(=O)O-, -C(=O)O-, -O-, -CH<sub>2</sub>O-, -NHC(=O)NH-, -C(=O)NH-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(=O)O-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(=O)NH-, o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(=O)-;

Ar es arilo divalente;

E es H o metilo;

35 z es 0 o 1;

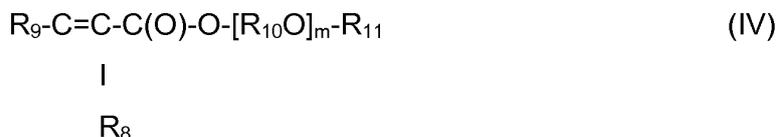
k es un número entero en el intervalo de 0 a 30; y m es 0 o 1;

con la salvedad de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está en el intervalo de 1 a 30, m es 1;

40 (R<sub>6</sub>O)<sub>n</sub> es polioxialquileo, que es un homopolímero, un copolímero aleatorio o un copolímero de bloque de unidades C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-oxialquileo, donde R<sub>6</sub> es C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> o una mezcla de los mismos, y n es un número entero en el intervalo de 5 a 250; Y es -R<sub>6</sub>O-, -R<sub>6</sub>-, -C(=O)-, -C(=O)NH-, =R<sub>6</sub>NHC(=O)NH-, o -C(=O)NHC(=O)-; y

R<sub>7</sub> es alquilo sustituido o no sustituido seleccionado del grupo consistente en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> alquilo lineal, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> alquilo ramificado, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> alquilo carbocíclico, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> alquilo sustituido, fenilo, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> alquilo sustituido con arilo, y éster complejo C<sub>8</sub>-C<sub>80</sub>; donde el grupo R<sub>7</sub> opcionalmente comprende uno o más sustituyentes seleccionados del grupo consistente en hidroxilo, alcoxi y halógeno.

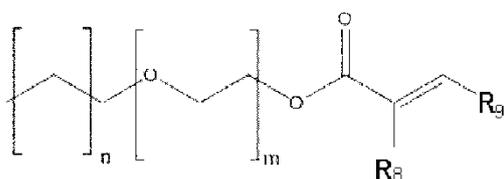
De preferencia, el surfámero D tiene la fórmula (IV):



en la que:

- 5  $R_8$  y  $R_9$  son seleccionados cada uno independientemente entre H y  $C_{1-3}$  alquilo;  
 $R_{10}$  es  $C_2-C_4$  y mezclas de los mismos, de preferencia  $C_2$ ;  
 $m$ , el número promedio de unidades alcoxi  $R_{10}O$ , es de 6 a 40;  
 $R_{11}$  es alquilo o alquilarilo donde la parte alquilo es lineal o ramificada; y  
 el número total de átomos de carbono es de 10 a 40.

El cuarto monómero D de mayor preferencia es un surfámero de fórmula (V).



- 10 (V)

en  $R_8$  y  $R_9$  son seleccionados cada uno independientemente entre H y alquilo  $C_1-C_3$ .

De preferencia,  $R_8$  es un grupo metilo y  $R_9$  es H.  $n$  está en el intervalo de 6 a 40 y  $m$  está en el intervalo de 6 a 40, de preferencia  $n$  está en el intervalo de 10 a 30 y  $m$  está en el intervalo de 15 a 35, de máxima preferencia  $n$  está en el intervalo de 12 a 22 y  $m$  está en el intervalo de 20 a 30. Es preferible que  $m$  sea mayor que o igual a  $n$ .

- 15 La cantidad de surfámero D en el copolímero puede estar en el intervalo de 1 a 25 % en peso, de preferencia de 3 a 20 % en peso, y de mayor preferencia de 2 a 12 % en peso del copolímero total.

De preferencia, el nivel de copolímero en el sistema espesante es de 0,2 a 3 % en peso de la composición total; de mayor preferencia de 0,4 a 2 % en peso, incluso de 0,5 a 2 % en peso.

- 20 Los copolímeros pueden usarse con otros espesantes para formar el sistema espesante. Los co-espesantes preferidos son otros polímeros espesantes y arcillas espesantes.

De preferencia, el sistema tensioactivo comprende al menos 3 % en peso de tensioactivo aniónico, de máxima preferencia el tensioactivo aniónico comprende alquilbenceno sulfonato lineal.

- 25 Ventajosamente, la composición comprende uno o más polímeros adicionales que se incluyen en la composición para propósitos distintos de la modificación de la reología. Estos polímeros adicionales pueden reducir la viscosidad de las composiciones y esta reducción puede ser compensada por la inclusión del polímero espesante. Polímeros adicionales preferidos son polietilenimina etoxilada y/o polímero liberador de la suciedad de poliéster. Se ha encontrado que estos dos polímeros adelgazan las composiciones detergentes. De preferencia, el líquido detergente además comprende al menos 1 % en peso de polímero de polietilenimina etoxilada. De máxima preferencia, además comprende al menos 0,5 % en peso de polímeros liberadores de la suciedad de poliéster. De mayor preferencia, la  
 30 composición comprende al menos 3 % en peso de polietilenimina etoxilada.

Ventajosamente, la composición detergente comprende una cantidad eficaz de al menos una enzima seleccionada del grupo que comprende pectato liasa, proteasa, amilasa, celulasa, lipasa, mananasa. Más ventajosamente, comprende al menos 2 de este grupo de enzimas, aún más ventajosamente al menos 3 y más ventajosamente aún, al menos 4 de las enzimas de este grupo.

- 35 La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes y a los dibujos que se describen brevemente como:

La Figura 1 es un gráfico que muestra cambios de viscosidad con el pH para Carbopol 980 (un copolímero ASE del arte previo);

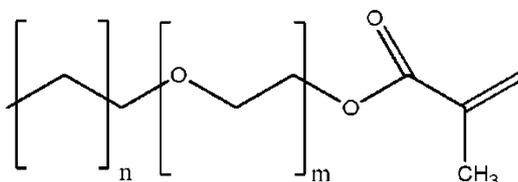
- 40 la Figura 2 es un gráfico que muestra cambios de viscosidad con el pH para Acusol 820 (un copolímero HASE del arte previo);

la Figura 3 es un gráfico que muestra cambios de viscosidad con el pH para un copolímero HASE lineal preparado usando un monómero anhídrido maleico; y

la Figura 4 es un gráfico que muestra cambios de viscosidad con el pH para otro copolímero HASE lineal preparado usando un monómero anhídrido maleico.

### Ejemplos

#### Síntesis del surfámero



5

$$n = 12$$

$$m = 23$$

Brij® 35P (150 g) de Sigma Aldrich fue disuelto en 500 ml de diclorometano anhidro bajo una atmósfera de nitrógeno, y enfriado en un baño de hielo hasta 5 °C. Se añadió trietilamina (18,6 g) mediante jeringa antes de añadir cloruro de metacrilato (20,9 g) gota a gota en un periodo de 30 minutos. Después de la adición completa, la solución se dejó entibiar hasta temperatura ambiente y la reacción fue agitada por 4 semanas. Luego, la solución fue filtrada para remover el precipitado resultante y lavada una vez con solución saturada de bicarbonato de sodio (200 ml) y una vez con solución salina saturada (200 ml). Enseguida, la solución fue pasada a través de una columna que contenía alúmina básica antes de secar el producto con sulfato de magnesio anhidro, filtrar y remover el solvente al vacío. En los ejemplos subsiguientes, el producto se denomina Surfámero A.

15

#### Síntesis del copolímero HASE

Un matraz de fondo redondo fue cargado con acrilato de etilo (EA) (66,8 g), ácido metacrílico (MAA) (37,7 g), anhídrido maleico (MA) (0,515 g) y Surfámero A (10,0 g). La mezcla fue sellada y purgada con nitrógeno por 60 minutos antes de añadir dodecilsulfonato de sodio (1,03 g) y agua desoxigenada (26,5 g) y agitar formando una pre-emulsión. Un matraz de fondo redondo de múltiples bocas fue equipado con un rociador de nitrógeno y un agitador superior. Se añadió agua desoxigenada (181 g) y dodecilsulfonato de sodio (0,298 g), se agitó a 250 rpm y se calentó a 90 °C. Se añadió persulfato de amonio (0,073 g) en agua (1 ml) mediante jeringa. La pre-emulsión fue alimentada dentro de la solución de tensioactivo mediante una bomba peristáltica en 150 minutos. Después de la adición completa, se añadió persulfato de amonio (0,033 g) en agua (1 ml) y la reacción fue agitada por 240 minutos más. El producto resultante se denomina de aquí en adelante Copolímero 1. Los otros Copolímeros 2 y 3 fueron sintetizados usando adaptaciones adecuadas de este procedimiento. Todos los copolímeros se detallan en la Tabla 1.

20

25

Tabla 1

Polímero	MAA	MA	EA	Surfámero A
1	32,8	0,45	58,1	8,7
2	34,6	0,47	61,4	3,5
3	35,2	0,58	57,7	6,5

#### Pruebas de pH

Las Figuras 1 y 2 muestran cómo para diversos polímeros espesantes asociativos conocidos, la viscosidad cae nuevamente a pH alto.

La Figura 1 es Carbopol 980, un copolímero de MMA (que contiene surfámero) hidrofóticamente modificado entrecruzado. El copolímero fue añadido al agua a 2,9 % en peso y después neutralizado con NaOH. Se dejó un tiempo para que ocurriera el hinchamiento cada vez, antes de medir la viscosidad de una muestra del líquido espesado usando un viscosímetro Anton Paar. Añadir ácido adicional para reducir el pH una vez que el efecto de adelgazamiento comenzaba a pH alto, no aumentó la viscosidad.

35

La Figura 2 muestra otra caída muy similar de viscosidad para un copolímero de acrilato hidrofóticamente modificado lineal vendido por Dow como Acusol 820. El copolímero fue añadido al agua a 0,8 % en peso, neutralizado con NaOH y analizado de la misma manera que para el Carbopol.

40

La Figura 3 muestra la misma prueba efectuada con Copolímero 1 lineal usado a 2,8 % en peso y neutralizado con

NaOH. La Figura 4 muestra la misma prueba efectuada con 1 % en peso de Copolímero 3. La reducción de la viscosidad una vez que se excede un umbral de pH no se ve para estos copolímeros hechos con anhídrido maleico.

Composiciones líquidas usando los copolímeros

- 5 Los copolímeros resistentes a la alcalinidad dan flexibilidad al formulador de detergentes para usar procedimientos de fabricación que pueden exponer los copolímeros a pH alto, sin el temor de una pérdida de reología como consecuencia. Por lo tanto, son especialmente útiles para composiciones que contienen tensioactivos aniónicos que normalmente son neutralizados durante la fabricación del líquido detergente; permitiendo así que el calor desarrollado sea usado para ayudar en la incorporación de otros ingredientes en las composiciones, especialmente tensioactivos no iónicos.
- 10 Para ensayar la resiliencia del polímero a ser añadido antes de la neutralización del ácido tensioactivo, se preparó el líquido detergente acuoso dado en la Tabla 2. En este ejemplo, el polímero se mezcla con parte del álcali y el ácido se añade a esta mezcla antes de añadir el álcali restante. Se indica el orden de adición de los ingredientes clave, los ingredientes restantes se añaden una vez que los ingredientes clave han sido mezclados y neutralizados.

Tabla 2

Ingrediente	Nivel (% en peso) como 100 % de agente activo	Orden de adición
Agua	37,7	1
Agente fluorescente	0,25	2
MPG	8,0	3
Tensioactivo no iónico	8,4	4
Copolímero 3	1,0	5
Neutralizante alcalino (MEA)	6,2	6
Ácido tensioactivo aniónico (LAS)	11,2	7
Neutralizante alcalino (TEA)	4,0	8
Ácido cítrico	2,5	
Ácido graso	3,5	
Secuestrante	1,5	
Antioxidante	0,25	
Tensioactivo aniónico preneutralizado (SLES)	8,4	
EPEI	3,0	
Perfume	1,4	
Opacificante	0,1	
Enzimas	2,6	

- 15 Después de 8 semanas de almacenamiento, el líquido detergente espesado así producido todavía es homogéneo y tiene el siguiente perfil de viscosidades a temperatura ambiente mostrado en la Tabla 3.

Tabla 3

Velocidad de cizalladura	Viscosidad (mPa.s)
2 s <sup>-1</sup>	389

(continuación)

Velocidad de cizalladura	Viscosidad (mPa.s)
21 s <sup>-1</sup>	341
106 s <sup>-1</sup>	308

Algunas otras formulaciones detergentes líquidas adecuadas se dan en la Tabla 4 que sigue.

**Tabla 4 - Composiciones detergentes de ejemplo**

5

Líquido	A	B
Agua	58,8	58,5
LAS	7,8	9,2
SLES	2,9	4,6
Agente no iónico	5,5	14,0
Ácido graso	4,5	1,5
Neutralizante alcalino	8,3	2,9
Glicerol	7,5	5,0
MPG	0,0	2,0
Secuestrante	3,6	0,3
Copolímero HASE	0,8	0,1
Polímero liberador de la suciedad	0,1	0,0
Enzimas	0,0	0,8
Perfume, colorante y opacificante	0,6	1,5
Agente fluorescente	0,0	0,1
Preservante y antioxidante	0,3	0,0
Nota: Los niveles de inclusión anteriores son todos como 100 % de agente activo		

LAS es ácido alquilbencenosulfónico lineal  
 SLES es lauriléter sulfato de sodio 3EO  
 EPEI es polietilenimina etoxilada PEI(600) 20EO  
 MPG es monopropilenglicol  
 Copolímero HASE es Copolímero 1, 2 o 3

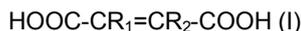
10

REIVINDICACIONES

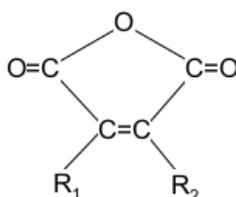
1. Un líquido detergente acuoso espesado, que comprende:

- 5 (i) al menos 5 % en peso de un sistema tensioactivo que comprende tensioactivo aniónico,  
 (ii) al menos 0,2 % en peso de un sistema espesante que comprende un copolímero lineal formado por la polimerización por adición de:

(A) 0,1 a 5 % en peso de un primer monómero que consiste en un diácido etilénicamente insaturado de fórmula (I):



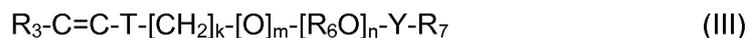
- 10 o un precursor anhídrido cíclico insaturado de este diácido etilénicamente insaturado, donde el anhídrido tiene la fórmula (II):



(II)

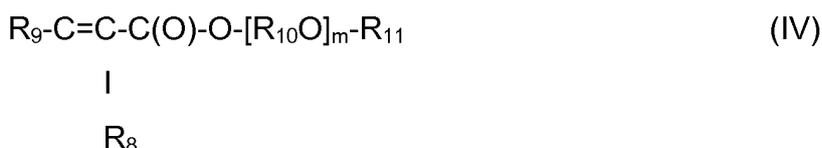
en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son seleccionados individualmente entre H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, fenilo, cloro y bromo;

- 15 (B) 15 a 60 % en peso de un segundo monómero monoácido etilénicamente insaturado que consiste en ácido (met)acrílico;  
 (C) 30 a 70 % en peso de un tercer monómero etilénicamente insaturado que consiste en un C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquil éster de ácido (met)acrílico;  
 (D) 1 a 25 % en peso de un cuarto monómero etilénicamente insaturado que consiste en un surfámero de fórmula (III):



- 20 en la que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son seleccionados cada uno independientemente entre H, metilo, -C(=O)OH, o -C(=O)OR<sub>5</sub>;  
 R<sub>5</sub> es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>;  
 T es -CH<sub>2</sub>C(=O)O-, -C(=O)O-, -O-, -CH<sub>2</sub>O-, -NHC(=O)NH-, -C(=O)NH-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(=O)O-, -Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(=O)NH-, o -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(=O)-;  
 Ar es arilo divalente;  
 E es H o metilo;  
 z es 0 o 1;  
 k es un número entero en el intervalo de 0 a 30; y m es 0 o 1; con la salvedad de que cuando k es 0, m es 0, y cuando k está en el intervalo de 1 a 30, m es 1;  
 (R<sub>6</sub>O)<sub>n</sub> es polioxialquileo, que es un homopolímero, un copolímero aleatorio o un copolímero de bloque de unidades C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-oxialquileo, en la que R<sub>6</sub> es C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> o una mezcla de los mismos, y n es un número entero en el intervalo de 5 a 250; Y es -R<sub>6</sub>O-, -R<sub>6</sub>-, -C(=O)-, -C(=O)NH-, =R<sub>6</sub>NHC(=O)NH-, o -C(=O)NHC(=O)-; y  
 30 R<sub>7</sub> es alquilo sustituido o no sustituido seleccionado del grupo que consiste en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> alquilo lineal, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> alquilo ramificado, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> alquilo carbocíclico, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> alquilo sustituido, fenilo, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> alquilo sustituido con arilo, y éster complejo C<sub>8</sub>-C<sub>80</sub>; en el que el grupo alquilo R<sub>7</sub> opcionalmente comprende uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, alcoxi y halógeno.

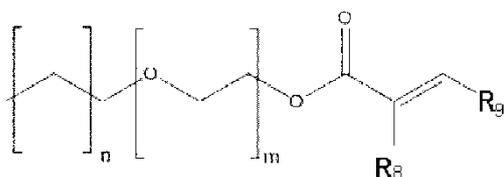
- 40 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el cuarto monómero D es un surfámero con la fórmula (IV):



en la que:

- 5 R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> son seleccionados cada uno independientemente entre H y C<sub>1-3</sub> alquilo;  
 R<sub>10</sub> es C<sub>2-4</sub> y mezclas de los mismos, de preferencia C<sub>2</sub>;  
 m, el número promedio de unidades alcoxi R<sub>10</sub>O, es de 6 a 40;  
 R<sub>11</sub> es alquilo o alquilarilo donde la parte alquilo es lineal o ramificada; y  
 el número total de átomos de carbono es de 10 a 40.

3. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el cuarto monómero D es un surfámero con la fórmula (V):



10 (V)

en la que R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> son seleccionados cada uno independientemente entre H y alquilo C<sub>1-3</sub>, de preferencia R<sub>8</sub> es un grupo metilo y R<sub>9</sub> es H, n varía de 6 a 40 y m varía de 6 a 40, de preferencia n varía de 10 a 30 y m varía 15 a 35, de máxima preferencia n varía de 12 a 22 y m varía de 20 a 30.

15 4. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la viscosidad del líquido a 20 s<sup>-1</sup> y 25 °C es al menos 0,3 Pa.s, de preferencia al menos 0,4 Pa.s.

5. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende al menos 0,4 % en peso del copolímero (ii).

6. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el tensioactivo aniónico es seleccionado del grupo que consiste en alquilbencenosulfonato y alquilsulfato.

20 7. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el tensioactivo aniónico comprende alquilbencenosulfonato lineal, sal sódica.

8. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la composición además incluye un polímero reductor de la viscosidad seleccionado entre polietilenimina etoxilada y polímero liberador de la suciedad de poliéster.

25 9. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el copolímero (ii) tiene un peso molecular Mw de al menos 500.000 Daltons.

10. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el primer monómero (A) en el copolímero (ii) es anhídrido maleico.

30 11. Un procedimiento de fabricación de una composición detergente, comprendiendo el procedimiento mezclar un copolímero HASE lineal formado a partir de los Monómeros A, B, C y D descritos más arriba con un precursor ácido de un tensioactivo aniónico, y después añadir suficiente álcali como para neutralizar el ácido tensioactivo e hinchar el copolímero.

Fig. 1

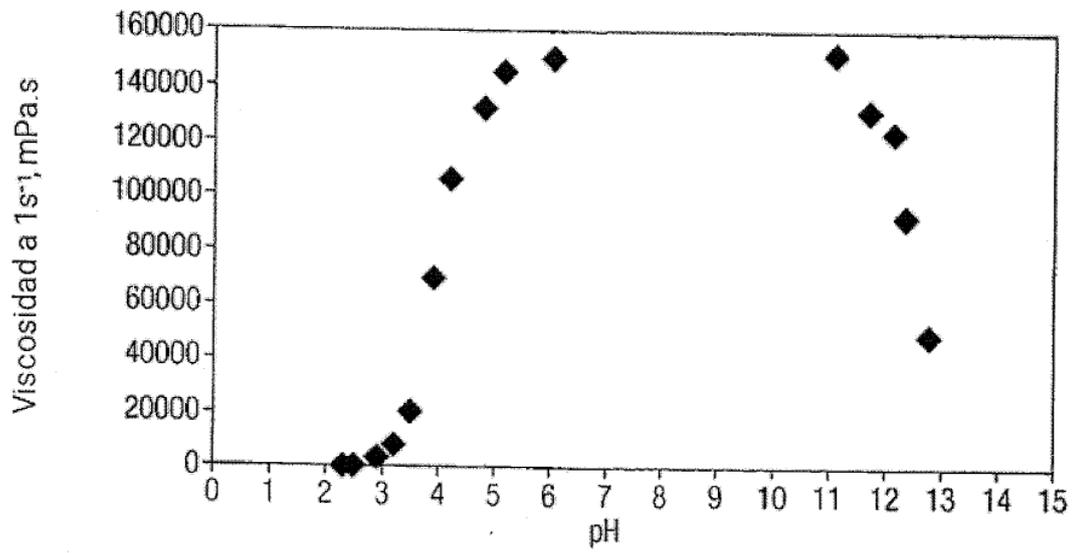


Fig. 2

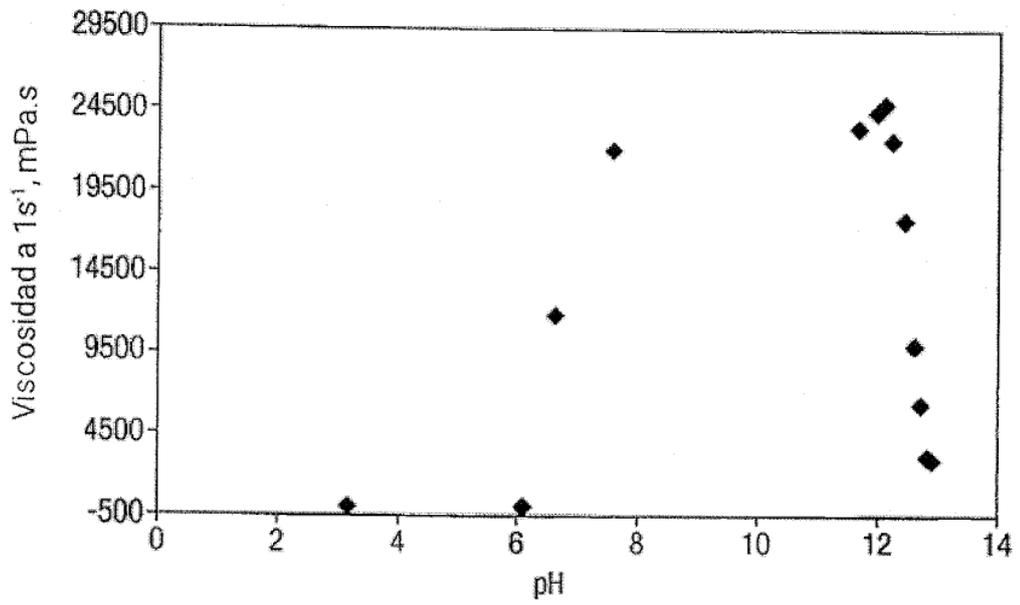


Fig. 3

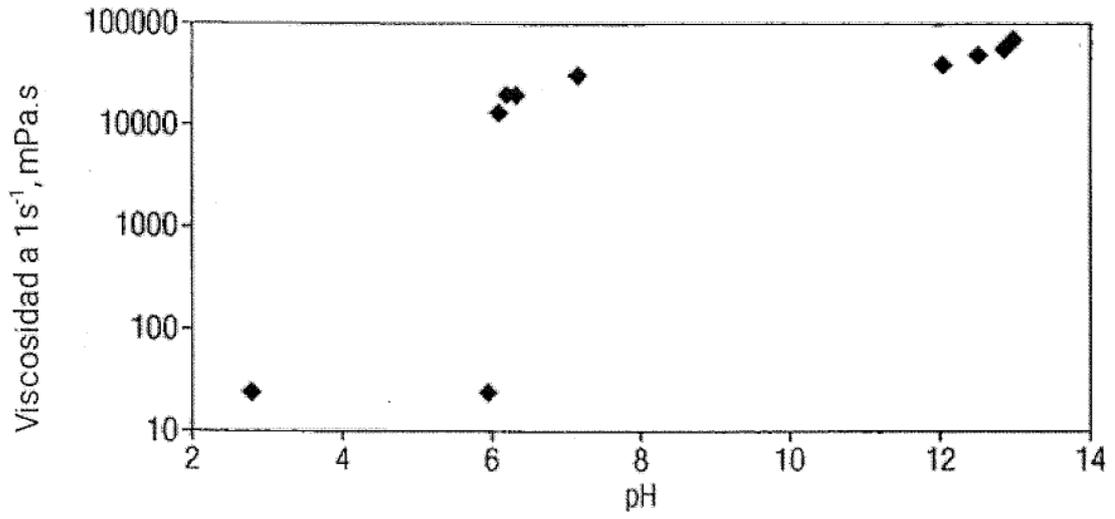


Fig. 4

