

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 826**

51 Int. Cl.:

C11D 1/02 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2013 PCT/EP2013/073935**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14082874**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2013 E 13792897 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2925843**

54 Título: **Composiciones detergentes acuosas estructuradas por polímero**

30 Prioridad:

29.11.2012 WO PCT/CN2012/085563

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

09.03.2017

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 2 604 826 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

Composiciones detergentes acuosas estructuradas por polímero

Campo de la técnica

5 La presente invención se refiere a composiciones detergentes acuosas de estructura polimérica útiles para aplicaciones de cuidado doméstico, con inclusión de lavado de vajilla manual y lavado automático de ropa.

Antecedentes

10 En el documento WO09153184, se usa un líquido detergente para lavado de ropa acuoso concentrado o en baja dosificación para reducir la cantidad de agentes químicos por lavado. Esto se logra, sin pérdida de detergencia, mediante la reducción de la cantidad de agente tensioactivo usado por lavado y el uso, en su lugar, de enzimas y polímeros con gran eficiencia en términos de peso para potenciar la detergencia sobre manchas y suciedades diarias. Las composiciones preferidas usan enzimas y combinaciones de altos niveles de polímero polietilenimina etoxilada y polímero poliéster de remoción de suciedades.

15 Las composiciones en baja dosificación formuladas de esta manera son adecuadas para las aplicaciones de limpieza de superficies duras y lavado de ropa. Tanto la remoción del agente tensioactivo como el uso de polímeros de limpieza tales como polímero polietilenimina etoxilada y polímeros poliésteres de remoción de suciedades causan una caída en la viscosidad del líquido. Hemos encontrado que los consumidores desean que la viscosidad de vertido (*pour viscosity*) de un líquido concentrado sea al menos tan alta como un líquido diluido convencional, y, posiblemente, incluso superior, para que puedan tener una razón para pensar que el líquido contiene el mismo poder de limpieza que un líquido detergente en dosificación superior con niveles más altos de agente tensioactivo y, posiblemente, sin dichos niveles altos de aditivos poliméricos reductores de la viscosidad.

20 También se desea poder incluir materiales particulados en dichas composiciones detergentes líquidas; por ejemplo, perfumes encapsulados o indicaciones visuales (*visual cues*).

25 En forma ventajosa, el líquido debería tener reología que brinde un límite de elasticidad (también conocido como "esfuerzo crítico") de tal manera que las partículas permanezcan establemente suspendidas y dispersas, pero que al mismo tiempo la composición pueda verterse desde la botella o dispensarse mediante un mecanismo adecuado de aspersión o bombeo.

30 Los copolímeros reticulados, modificados a nivel hidrófobo, se ejemplifican en el documento de patente con el número US 2004 063855 (Rohm y Haas), donde un polímero de este tipo se usó al 1,5 % en peso con una arcilla especificada y 22,3 % en peso de agente tensioactivo mixto. Se establece que la composición incrementa, a nivel sinérgico, la viscosidad de cizalla baja (por ejemplo, en suspensión o estabilización) de manera significativa al tiempo que tiene poco efecto sobre la viscosidad de cizalla intermedia (vertido). Se ha observado que estos tipos de copolímeros de acrilatos brindan una viscosidad de vertido alta indeseable si se usan a un nivel lo suficientemente alto para brindar reología para la suspensión. Los copolímeros de la técnica anterior alternativos sí proveen el comportamiento pseudoplástico requerido para la suspensión pero no brindan en sí mismos la viscosidad de vertido que desean los consumidores. Esto puede crear la necesidad de usar un segundo material modificador de reología junto con el copolímero de acrilato, lo que impone una complicación no deseada en absoluto.

35 Por el documento US5057241 también se conocen composiciones detergentes pseudoplásticas espesadas.

40 Es un objetivo de la presente invención proveer composiciones detergentes con un copolímero alternativo que incremente la viscosidad de vertido al tiempo que brinde la reología requerida para la suspensión. El incremento en la viscosidad de vertido es útil para contrarrestar el efecto de inclusión de ciertos polímeros que tienen el efecto de reducir la viscosidad de vertido de la composición. Los copolímeros pueden utilizarse en composiciones que comprenden el agente tensioactivo aniónico benceno sulfonato de alquilo lineal, que es el agente tensioactivo por excelencia encontrado en la mayoría de las composiciones para lavado de ropa y vajilla.

Sumario de la invención

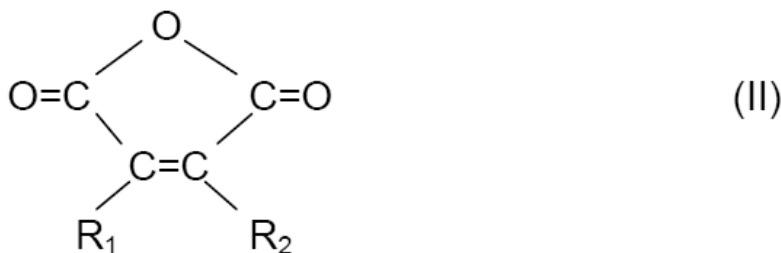
45 De acuerdo con la presente invención, se provee una composición detergente líquida acuosa de estructura polimérica que comprende:

- (i) un sistema de agentes tensioactivos que comprende material de agente tensioactivo y alcalino presente como sales de agentes tensioactivos y/o como base libre;
- (ii) opcionalmente, al menos 0,01 % en peso de partículas suspendidas;
- 50 (iii) opcionalmente, al menos 3 % en peso de un polímero reductor de la viscosidad; y
- (iv) al menos 0,05 % en peso de un copolímero formado por la polimerización por adición de lo siguiente:

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



o un precursor de anhídrido cíclico no saturado de dicho diácido etilénicamente insaturado, donde el anhídrido tiene la fórmula (II)



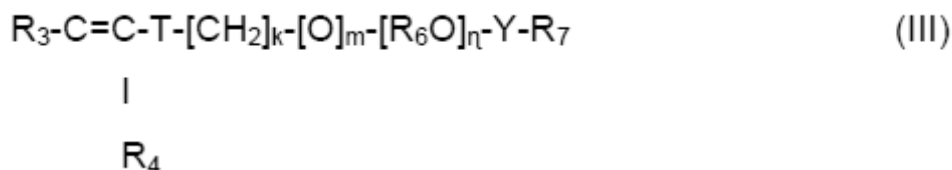
5

en la que R_1 y R_2 se seleccionan individualmente entre H, alquilo C_1 - C_3 , fenilo, cloro y bromo;

(B) desde 15 hasta 60 % en peso de un segundo monómero monoácido etilénicamente insaturado que consiste en ácido (met)acrílico;

10 (C) desde 30 hasta 70 % en peso de un tercer monómero etilénicamente insaturado que consiste en éster alquílico C_1 - C_8 de ácido (met)acrílico; y

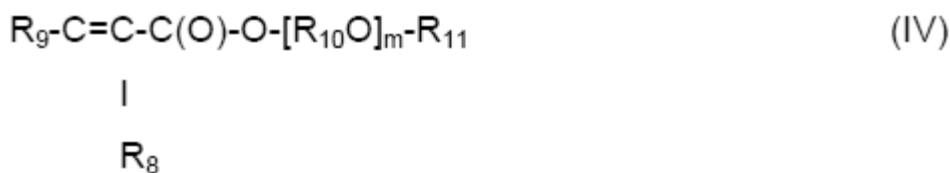
(D) desde 1 hasta 25 % en peso de un cuarto monómero etilénicamente insaturado, que consiste en el monómero tensioactivo que tiene la fórmula (III):



en la que cada

- 15 R_3 y R_4 se selecciona independientemente entre H, metilo, $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$, o $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_5$;
 R_5 es un alquilo C_1 - C_{30} ;
T es $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z\text{-NHC}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z\text{-NHC}(=\text{O})\text{NH}-$, o $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})-$;
Ar es arilo divalente;
20 E es H o metilo;
z es 0 o 1;
k es un número entero en el rango que abarca desde 0 hasta 30; y m es 0 o 1; con la condición de que cuando k sea 0, m sea 0, y cuando k esté el rango que abarca desde 1 hasta 30; m sea 1;
25 $(\text{R}_6\text{O})_n$ es polioxialquileno, que es un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero en bloque de unidades de oxialquileno C_2 - C_4 , en donde R_6 es $C_2\text{H}_4$, $C_3\text{H}_6$, $C_4\text{H}_8$, o una mezcla de ellos, y n es un número entero en el rango comprendido entre 5 y 250; Y es $-\text{R}_6\text{O}-$, $-\text{R}_6-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$, $=\text{R}_6\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}-$, o $-\text{C}(=\text{O})\text{NHC}(=\text{O})-$; y R_7 es alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo C_8 - C_{40} lineal, alquilo C_8 - C_{40} ramificado, alquilo C_8 - C_{40} carbocíclico, fenilo sustituido con alquilo C_2 - C_{40} , alquilo C_2 - C_{40} sustituido con arilo, y éster complejo C_8 - C_{80} ; en donde el grupo alquilo R_7 opcionalmente comprende uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en hidroxilo, alcoxi y halógeno.
- 30

Preferentemente, el Surfmer D tiene la fórmula (IV)



en la que:

R_8 y R_9 se seleccionan, cada uno independientemente, entre H, y alquilo C_{1-3} ;
 R_{10} es C_2-C_4 y mezclas de ellos; preferentemente, C_2 ;
 m , el número promedio de unidades de alcoxi $R_{10}O$, abarca desde 6 hasta 40;
 R_{11} es alquilo o alquilarilo donde la parte alquilo es lineal o ramificada; y
 el número total de carbonos oscila entre 10 y 40; y

(E) desde 0,005 hasta 5 % en peso, de un agente de reticulación, para introducir ramificación y controlar el peso molecular, donde el monómero de reticulación comprende unidades polifuncionales que llevan múltiples grupos reactivos de funcionalización seleccionados entre el grupo que consiste en vinilo, alilo y mezclas funcionales de los mismos.

En esta memoria descriptiva, el término "ácido (met)acrílico" incluye tanto ácido acrílico como ácido metacrílico, y el término "(met)acrilato" incluye tanto acrilato como metacrilato.

La viscosidad del líquido a 20 s^{-1} y 25 °C es preferentemente de al menos 0,3 Pa.s; más preferentemente, de al menos 0,4 Pa.s. Esta viscosidad también se conoce como la "viscosidad de vertido" de la composición. Las composiciones preferentemente tienen un límite de elasticidad de al menos 0,1 Pa para facilitar las propiedades de suspensión preferidas.

Las composiciones exhiben viscosidades de vertido incrementadas y también poseen reología útil para la suspensión o aspersión. El incremento en la viscosidad de vertido puede utilizarse para contrarrestar el efecto de la inclusión de ciertos polímeros que tienen el efecto de reducir la viscosidad de vertido de la composición.

Cuando se usan, las partículas suspendidas pueden comprender microcápsulas. Un tipo preferido de microcápsulas son los encapsulados de perfume. En forma alternativa o adicional, las partículas suspendidas pueden comprender señales o indicaciones visuales. Las indicaciones visuales pueden ser microesferas o pueden comprender partículas lamelares formadas a partir de láminas de película polimérica.

Las composiciones preferentemente comprenden al menos 0,1 % en peso del copolímero (iv) y la invención encuentra particular utilidad cuando los polímeros agregados con fines distintos de la modificación de la reología tienen el efecto colateral indeseado de reducir la viscosidad de vertido de la composición. Entre estos polímeros reductores de la viscosidad, son para destacar el polímero polietilenimina etoxilada y/o el polímero poliéster de remoción de suciedades. Preferentemente, el polímero (c) comprende al menos 3 % en peso de polietilenimina etoxilada.

El copolímero (iv) preferentemente tiene un peso molecular (Mw) de al menos 500.000; más preferentemente, 1 millón Da.

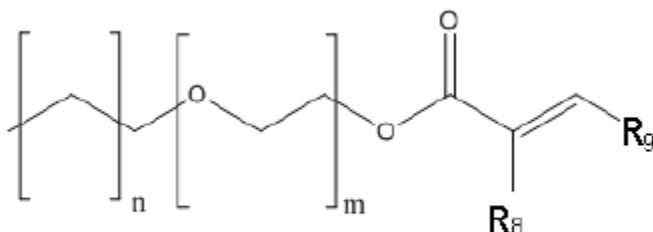
Se prefiere usar anhídrido maleico como el primer monómero (A) en la copolimerización.

Los copolímeros (iv) son copolímeros acrílicos modificados a nivel hidrófobo, dilatables en medios alcalinos, reticulados, C-HASE. Estos polímeros requieren condiciones alcalinas para dilatarse y, por ende, deberían agregarse a la composición de tal manera que se expongan a condiciones alcalinas apropiadas en cierta etapa durante la fabricación del líquido detergente. No es esencial que la composición líquida terminada sea alcalina.

Preferentemente, el sistema de agentes tensioactivos (i) comprende al menos 5 % en peso de agente tensioactivo total. Más preferentemente, el sistema de agentes tensioactivos (i) comprende al menos 3 % en peso de agente tensioactivo aniónico; con mayor preferencia, el agente tensioactivo aniónico comprende benceno sulfonato de alquilo lineal, que es el agente tensioactivo por excelencia encontrado en la mayoría de las composiciones para lavado automático de ropa y lavado manual de vajilla. En forma ventajosa para la óptima estructuración y suspensión, las composiciones comprenden menos del 20 % en peso de agente tensioactivo cuando el agente tensioactivo aniónico está presente.

En forma ventajosa, la composición detergente comprende una cantidad efectiva de al menos una enzima seleccionada entre el grupo que comprende pectato liasa, proteasa, amilasa, celulasa, lipasa, mananasa. En forma más ventajosa, comprende al menos 2 enzimas de este grupo; de manera incluso más ventajosa, al menos 3; y, óptimamente, al menos 4 enzimas de este grupo.

El cuarto monómero D es, más preferentemente, un monómero tensioactivo que tiene la fórmula (V).



(V)

5 en la cual cada R_8 y R_9 se seleccionan, independientemente, entre H, alquilo C_1 - C_3 . Preferentemente, R_8 es un grupo metilo, y R_9 es H. n abarca desde 6 hasta 40, y m abarca desde 6 hasta 40; preferentemente, n abarca desde 10 hasta 30; y m abarca desde 15 hasta 35; más preferentemente, n abarca desde 12 hasta 22, y m abarca desde 20 hasta 30. Se prefiere que m sea igual o superior a n .

Preferentemente, el nivel de copolímero (iv) en la composición detergente oscila entre 0,05 y 2 % en peso de la composición total; más preferentemente, entre 0,1 y 1 % en peso.

Descripción detallada de la invención

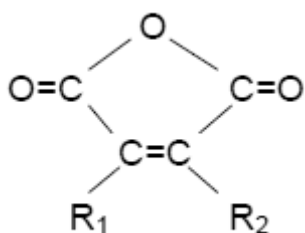
10 Copolímero

Los copolímeros de la invención son polímeros de adición reticulados, formados por copolimerización y reticulación de cuatro monómeros etilénicamente insaturados diferentes, y un agente reticulante. En toda esta memoria descriptiva, las relaciones entre los monómeros se expresan en porcentaje en peso, y se basan en las cantidades de los monómeros usados. Los monómeros tienden a perder su insaturación a medida que son polimerizados, y 15 pueden convertirse en sales cuando son neutralizados o dilatados. La nomenclatura y las relaciones correspondientes a los monómeros se enuncian, todas, con referencia a los materiales monoméricos de inicio insaturados y, cuando sea apropiado, no neutralizados.

Primer monómero A

20 El copolímero se forma mediante el uso de un monómero A con anillo abierto para formar una unidad diácida en el polímero. La expresión "unidad diácida" significa que los grupos carboxilato se unen a átomos de carbono adyacentes en la estructura del carbono del copolímero.

En forma conveniente, esta unidad se forma a partir de un monómero de anhídrido etilénicamente insaturado cíclico que tiene la fórmula (II). Se prefiere que el monómero A sea dicho anhídrido.



(II)

25 en la que R_1 y R_2 se seleccionan individualmente entre H alquilo C_1 - C_3 , fenilo, cloro y bromo. El uso de un monómero de anhídrido cíclico con insaturación etilénica brinda un diácido cis si el anillo se abre. Dicho diácido tiene ambos grupos carboxilato dispuestos sobre el mismo lado del polímero, pero sobre diferentes átomos de carbono.

Preferentemente, R_1 es hidrógeno, y R_2 se selecciona entre el grupo que comprende hidrógeno, metilo, bromo y fenilo. Más preferentemente, R_1 es hidrógeno, y R_2 se selecciona entre hidrógeno y metilo. Con mayor preferencia, 30 R_1 y R_2 son hidrógeno, de tal manera que el anhídrido sea anhídrido maleico. Este es el precursor para el ácido maleico. Se cree que, como el ácido maleico produce grupos carboxilato sobre átomos de carbono adyacentes en la estructura polimérica, esto incrementa la densidad de carga localizada y causa la diferencia en el funcionamiento en comparación con los copolímeros que no contienen este diácido. El ácido itacónico, que está fuera del alcance de esta invención, provee un elemento polimérico donde un carbono lleva dos grupos carboxilato y el otro lleva uno. El 35 ácido fumárico es el isómero trans de ácido maleico que no puede formarse a partir del monómero de anhídrido maleico mediante hidrólisis durante la polimerización de la emulsión.

Las cantidades de monómero A usadas para la copolimerización pueden abarcar desde 0,1 hasta 5 % en peso del copolímero total; preferentemente, desde 0,2 hasta 4 % en peso; más preferentemente, desde 0,3 hasta 1 % en peso; y, óptimamente, desde 0,4 hasta 0,6 % en peso.

Segundo monómero B

5 El segundo monómero B es un monómero de vinilo monoácido. Los monómeros adecuados con ácido acrílico, ácido metacrílico, y sus combinaciones.

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

10 Las cantidades del monómero de vinilo monoácido en la copolimerización pueden abarcar desde 15 hasta 60 % en peso de los monómeros totales; preferentemente, desde 20 hasta 55 % en peso; más preferentemente, desde 25 hasta 50 % en peso.

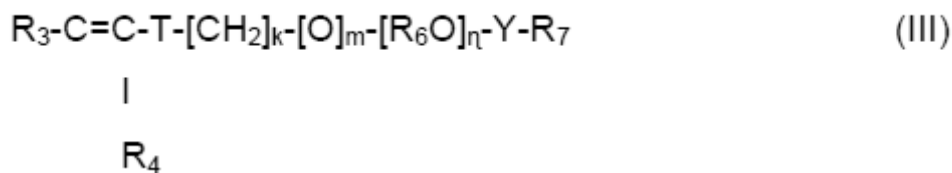
Tercer monómero C

15 El tercer monómero, C, incluye uno o más ésteres C₁-C₈ de ácido acrílico o metacrílico. Los monómeros de ésteres ilustrativos son etilacrilato, metilacrilato, etilmetacrilato, metilmetacrilato, butilacrilato, butilmetacrilato y mezclas de ellos. Se prefiere el etilacrilato.

La cantidad de monómeros de ésteres de acrilato en la copolimerización pueden abarcar desde 30 hasta 70 % en peso de los monómeros totales; preferentemente, desde 25 hasta 60 % en peso; y, más preferentemente, desde 40 hasta 65 % en peso.

Cuarto monómero D

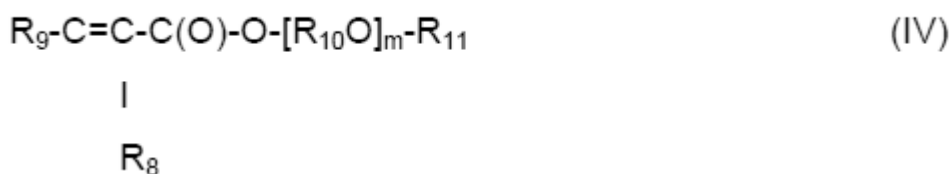
20 El cuarto monómero etilénicamente insaturado, consiste en un monómero tensioactivo que tiene la fórmula (III):



en la que:

25 R₃ y R₄ se seleccionan, cada uno independientemente, entre H, metilo, -C(=O)OH, o -C(=O)OR₅; y R₅ es un alquilo C₁-C₃₀;
 T es -CH₂C(=O)O-, -C(=O)O-, -O-, -CH₂O-, -NHC(=O)NH-, -C(=O)NH-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(=O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(=O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(=O)-; Ar es arilo divalente;
 E es H o metilo;
 z es 0 o 1;
 k es un número entero en el rango que abarca desde 0 hasta 30; y m es 0 o 1; con la condición de que cuando k sea 0, m sea 0, y cuando k esté el rango que abarca desde 1 hasta 30, m sea 1;
 30 (R₆O)_n es polioxialquileo, que es un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero en bloque de unidades de oxialquileo C₂-C₄, en donde R₆ es C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈, o una mezcla de ellos, y n es un número entero en el rango comprendido entre 5 y 250; Y es -R₆O-, -R₆-, -C(=O)-, -C(=O)NH-, =R₆NHC(=O)NH-, o -C(=O)NHC(=O)-; y
 35 R₇ es alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo C₈-C₄₀ lineal, alquilo C₈-C₄₀ ramificado, alquilo C₈-C₄₀ carbocíclico, fenilo sustituido con alquilo C₂-C₄₀, alquilo C₂-C₄₀ sustituido con arilo, y éster complejo C₈-C₈₀;
 en la que el grupo R₇ comprende opcionalmente uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en hidroxilo, alcoxi y halógeno.

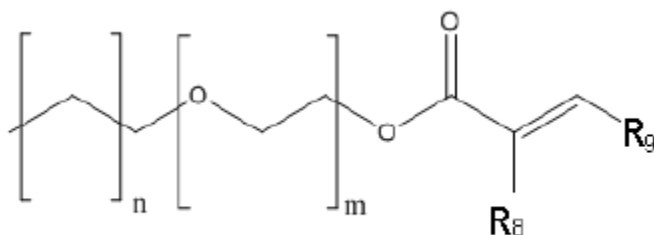
40 Preferentemente, el Surfmer D tiene la siguiente fórmula (IV)



en la que:

- 5 R_8 y R_9 se seleccionan, cada uno independientemente, entre H, y alquilo C_{1-3} ;
 R_{10} es C_2-C_4 y mezclas de ellos, preferentemente C_2 ;
 m , el número promedio de unidades de alcoxi $R_{10}O$, abarca desde 6 hasta 40;
 R_{11} es alquilo o alquilarilo, donde la parte alquilo es lineal o ramificada; y el número total de carbonos oscila entre 10 y 40.

El cuarto monómero D es, más preferentemente, un monómero tensioactivo que tiene la siguiente fórmula (V):



(V)

- 10 en la cual, cada R_8 y R_9 se selecciona, independientemente, entre H, alquilo C_1-C_3 . Preferentemente, R_8 es un grupo metilo, y R_9 es H.

n abarca desde 6 hasta 40, y m abarca desde 6 hasta 40; preferentemente, n abarca desde 10 hasta 30, y m abarca desde 15 hasta 35; con mayor preferencia, n abarca desde 12 hasta 22, y m abarca desde 20 hasta 30. Se prefiere que m sea superior o igual a n .

- 15 La cantidad de Surfmer D en el copolímero puede abarcar desde 1 hasta 25 % en peso del copolímero total; preferentemente, desde 3 hasta 20 % en peso; y, con mayor preferencia, desde 2 hasta 12 % en peso.

AGENTE DE RETICULACIÓN E

- 20 Un agente de reticulación, tal como un monómero que tiene dos o más grupos etilénicos insaturados, se incluye con los componentes del copolímero durante la polimerización. Los ejemplos ilustrativos son el divinil benceno, divinil naftaleno, trivinil benceno, trialil pentaeritritol, dialil pentaeritritol, dialil sacarosa, octaalil sacarosa, dialil éter de trimetilol propano, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de tetrametileno, tri(met)acrilato de trimetilol propano, glicol di(met)acrilato polietoxilado, alquileo bisacrilamida, dimetacrilato polietoxilado de bisfenol A, trimetacrilato polietoxilado de trimetilolpropano, dimetacrilato de etilenglicol y dimetacrilato de butilenglicol, dialil ftalato, alil metacrilato, diacrilobutileno y materiales similares. Para la presente invención, se prefieren el glicol diacrilato polietoxilado de bisfenol A, el dialil pentaeritritol y el triacrilato de trimetilolpropano.

- 25 Las cantidades de agente de reticulación usadas en la copolimerización pueden abarcar desde 0,005 hasta 5 % en peso de los monómeros totales; preferentemente, desde 0,05 hasta 3 % en peso; más preferentemente, desde 1 hasta 2 % en peso; óptimamente, desde 0,2 hasta 1 % en peso.

- 30 Preferentemente, el nivel de copolímero en la composición oscila entre 0,05 y 3 % en peso de la composición total; más preferentemente, entre 0,08 y 2 % en peso; incluso, entre 0,1 y 1 % en peso. Los copolímeros pueden usarse con otros espesantes para conformar el sistema de espesamiento. Los co-espesantes preferidos son otros polímeros de espesamiento y arcillas de espesamiento.

- 35 El copolímero, en dispersión acuosa o en forma seca, puede combinarse en un sistema acuoso a ser espesado, seguido, en el caso de un espesante sensible al pH, por la adición adecuada de material ácido o básico, de ser necesario. En el caso de espesantes copoliméricos sensibles al pH, el pH del sistema a ser espesado se encuentra a un valor de al menos 5, preferentemente al menos 6, más preferentemente al menos 7, o se ajusta a esos valores. Con preferencia, el pH se ajusta a un valor no mayor a 12. El agente neutralizante es preferentemente una base, tal como una base de amina o un hidróxido de amonio o metal alcalino; más preferentemente, hidróxido de sodio, hidróxido de amonio o trietanolamina (TEA). En forma alternativa, el copolímero puede ser neutralizado primero en dispersión acuosa y luego combinado.

- 40 El peso molecular del copolímero es típicamente superior a 1 millón.

- 45 El copolímero se puede preparar en presencia de un agente de transferencia de cadena cuando se usa un agente de reticulación. Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena adecuados son los siguientes: tetracloruro de carbono, bromoformo, bromotriclorometano, y compuestos que tienen un grupo mercapto, por ejemplo, alquil mercaptanos de cadena larga y tioésteres tales como dodecil, octil, tetradecil o hexadecil-mercaptanos o butil, isooctil o dodecil-tioglicolatos. Cuando se usa, la cantidad de agente de transferencia de cadena oscila típicamente entre 0,01 % y 5 %; preferentemente, entre 0,1 % y 1 %, sobre la base del peso de los componentes copoliméricos.

Si el agente de reticulación se usa junto con un agente de transferencia de cadena, lo que supone operaciones complicadas a los fines de la polimerización, no solamente se observa una eficiencia excepcional sino también una muy alta compatibilidad con agentes tensioactivos hidrófilos.

El sistema de agentes tensioactivos

- 5 Los agentes tensioactivos colaboran con la remoción de la suciedad y también con el mantenimiento en solución o suspensión de la suciedad removida. Los agentes tensioactivos aniónicos, o las combinaciones de agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos, son una característica preferida de la presente invención. La cantidad de agente tensioactivo aniónico es preferentemente de al menos 3 % en peso. En forma alternativa, especialmente para las aplicaciones en contacto con las manos, tales como composiciones para lavado de vajilla manual, es posible usar un agente tensioactivo alquil poliglicósido. En el caso de que no exista agente tensioactivo aniónico en el sistema de agentes tensioactivos, debería haber material alcalino suficiente para hacer que el copolímero se dilate a fin de alcanzar la característica de reología pseudoplástica de estructuración requerida. Los materiales alcalinos adecuados son los mismos que se enunciaron como agentes neutralizantes en relación con el copolímero.

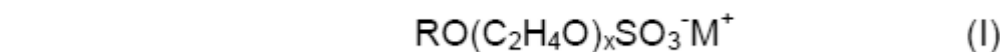
Preferentemente, el agente tensioactivo aniónico forma la mayoría del sistema de agentes tensioactivos.

15 *Agentes tensioactivos aniónicos*

- Un tipo preferido de agentes tensioactivos aniónicos son los alquil sulfonatos; particularmente, los benceno sulfonatos de alquilo; y, más particularmente, los benceno sulfonatos de alquilo lineales que tienen una longitud de cadena de alquilo de C₈-C₁₅. El contraion para formar la sal de estos agentes tensioactivos aniónicos es generalmente un metal alcalino –típicamente, sodio- si bien es posible usar otros contraiones tales como MEA, TEA o amonio.

- Los agentes tensioactivos del tipo benceno sulfonato de alquilo lineal preferidos son Detal LAS con una longitud de cadena de alquilo que oscila entre 8 y 15; más preferentemente, entre 12 y 14.

También se desea que la composición comprenda un agente tensioactivo aniónico, tal como alquil sulfato polietoxilado, que tiene la siguiente fórmula (I):



en la que R es una cadena de alquilo que tiene entre 10 y 22 átomos de carbono, saturado o no saturado; M es un catión que torna el compuesto soluble en agua, especialmente un metal alcalino, amonio o catión de amonio sustituido, y x se encuentra en el promedio comprendido entre 1 y 15.

- Preferentemente, R es una cadena de alquilo que tiene desde 12 hasta 16 átomos de carbono; M es sodio; y x tiene un valor promedio entre 1 y 3; preferentemente, x es 3. Éste es el agente tensioactivo aniónico lauril éter sulfato de sodio (SLES, *Sodium Lauryl Ether Sulphate*). Es la sal sódica del ácido lauril éter sulfónico, en el cual el grupo lauril alquilo (predominantemente C₁₂) ha sido etoxilado con un promedio de 3 moles de óxido de etileno por mol.

Agentes tensioactivos no iónicos

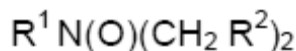
- Los agentes tensioactivos no iónicos incluyen alcoholes etoxilados primarios y secundarios; especialmente, alcohol alifático C₈-C₂₀ con un promedio que abarca desde 1 hasta 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol; más especialmente, los alcoholes alifáticos C₁₀-C₁₅ primarios y secundarios etoxilados con un promedio que abarca desde 1 hasta 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los agentes tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquil poliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida). Es posible usar mezclas de agentes tensioactivos no iónicos. Cuando se incluyen en ella, la composición contiene desde 0,2 % en peso hasta 40 % en peso; preferentemente, desde 1 % en peso hasta 20 % en peso; más preferentemente, desde 5 hasta 15 % en peso, de un agente tensioactivo no iónico, tal como alcohol etoxilado, nonilfenol etoxilado, alquilpoliglicósido, óxido de alquildimetilamina, monoetanolamida de ácido graso etoxilada, monoetanolamida de ácido graso, polihidroxi alquil amida de ácido graso, o derivados de N-acilo o N-alquilo de glucosamina (“glucamidas”).

- Si se usan como el único agente tensioactivo, los agentes tensioactivos no iónicos, en particular, el alquil poliglicósido- pueden estructurarse a niveles que llegan hasta 45 % en peso; en particular, cuando la composición se mantiene a un pH superior a aproximadamente 8,5 para asegurar la dilatación adecuada del copolímero.

- Los agentes tensioactivos no iónicos que pueden emplearse incluyen alcoholes etoxilados primarios y secundarios; especialmente, los alcoholes alifáticos C₈-C₂₀ etoxilados con un promedio que abarca desde 1 hasta 35 moles de óxido de etileno por mol de alcohol; y, más especialmente, los alcoholes alifáticos C₁₀-C₁₅ primarios y secundarios etoxilados con un promedio que abarca desde 1 hasta 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Óxido de amina

La composición puede comprender hasta 10 % en peso de un óxido de amina de la fórmula:



5 en la cual R^1 es una parte de cadena larga, cada $CH_2 R^2$ son partes de cadena corta. R^2 se selecciona preferentemente entre hidrógeno, metilo y $-CH_2OH$. En general, R^1 es una parte de hidrocarbilo primario o ramificado que puede estar saturado o no saturado; preferentemente, R^1 es una parte de alquilo primario. R^1 es una parte de hidrocarbilo que tiene una longitud de cadena que abarca desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 18.

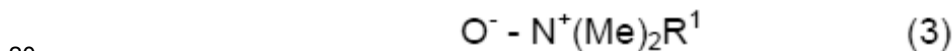
Los óxidos de amina preferidos tienen como R^1 a alquilo C_8-C_{18} , y como R^2 a H. Los ejemplos que ilustran los óxidos de amina son óxido de alquil C_{12-14} dimetil amina, óxido de hexadecil dimetilamina, óxido de octadecilamina.

10 Un material de óxido de amina preferido es el óxido de lauril dimetilamina, también conocido como óxido de dodecildimetilamina (DDAO, *Dodecyldimethylamine Oxide*). Dicho material de óxido de amina se encuentra comercialmente disponible a través de Huntsman bajo el nombre comercial Empigen® OB.

15 Los óxidos de amina adecuados para uso en la presente también se encuentran disponibles a través de Akzo Chemie y Ethyl Corp. Véase la compilación de McCutcheon y el artículo de revisión de Kirk-Othmer que enuncian otros fabricantes alternativos de óxidos de amina.

Si bien en algunas de las formas de realización preferidas R^2 es H, es posible que R^2 sea ligeramente mayor a H. Específicamente, R^2 puede ser CH_2OH , tal como: óxido de hexadecilbis(2-hidroxietil)amina, óxido de sebobis(2-hidroxietil)amina, óxido de estearilbis(2-hidroxietil)amina y óxido de oleilbis(2-hidroxietil)amina.

Los óxidos de amina preferidos tienen la siguiente fórmula:



en la que R^1 es alquilo C_{12-16} ; preferentemente, alquilo C_{12-14} ; Me es un grupo metilo.

Agentes tensioactivos zwitteriónicos

25 Es posible proveer sistemas libres de agentes tensioactivos no iónicos con hasta 95 % en peso de LAS siempre que esté presente una cierta cantidad de agente tensioactivo zwitteriónico, tal como carboxbetaina. Un material zwitteriónico preferido es una carboxbetaina disponible a través de Huntsman bajo el nombre Empigen® BB. Las betaínas y/u óxidos de amina mejoran la detergencia sobre la suciedad en partículas en las composiciones de la invención.

Agentes tensioactivos adicionales

30 Otros agentes tensioactivos pueden agregarse a la mezcla de agentes tensioactivos deterivos. No obstante, con preferencia, los agentes tensioactivos catiónicos están sustancialmente ausentes.

Si bien se prefiere en menor medida, es posible usar una cierta cantidad de agente tensioactivo de alquil sulfato (PAS); especialmente, alquil C_{12-15} sulfatos primarios y secundarios no etoxilados. Un material particularmente preferido, comercialmente disponible a través de Cognis, es Sulphopon 1214G.

Partículas suspendidas

35 La composición tiene una reología pseudoplástica que la hace adecuada para suspender las partículas. Por ende, las composiciones preferidas comprenden partículas suspendidas. Estas partículas son preferentemente sólidas; es decir, no son líquidas ni gaseosas.

40 Sin embargo, dentro del término "sólido" incluimos las partículas que tienen cubiertas sólidas ya sea rígidas o deformables, que pueden contener fluidos. Por ejemplo, las partículas sólidas pueden ser microcápsulas tales como encapsulados de perfume, o aditivos de cuidado u otros agentes de beneficio en forma encapsulada. Las partículas pueden ser enzimas u otros activos de limpieza que son insolubles o están encapsulados para evitar o reducir la interacción con otros ingredientes de la composición. Las partículas pueden estar bajo la forma de ingredientes insolubles tales como siliconas, materiales de amonio cuaternario, polímeros insolubles, abrillantadores ópticos
45 número EP1328616. La cantidad de partículas suspendidas puede abarcar desde 0,001 hasta 10 o incluso 20 % en peso. Un tipo de partícula sólida a ser suspendida es una indicación visual; por ejemplo, el tipo de indicación de película plana descrita en el documento de patente con el número EP13119706. La indicación puede contener en sí misma un componente segregado de la composición detergente. Como la indicación debe ser soluble en agua, pero

insoluble en la composición, está hecha convenientemente de un alcohol polivinílico modificado que es insoluble en presencia del sistema mixto de agentes tensioactivos. En ese caso, la composición detergente preferentemente comprende al menos 5 % en peso de agente tensioactivo aniónico.

- 5 Las partículas suspendidas pueden ser de cualquier tipo. Esto incluye encapsulados de perfume, encapsulados de cuidado y/o indicaciones visuales u opacadores sólidos suspendidos tales como mica u otros materiales nacarados suspendidos, o mezclas de estos materiales. [SIC] Cuanto más coincide la densidad de las partículas suspendidas con la del líquido. Típicamente, hasta el 5 % en peso de las partículas suspendidas puede suspenderse en forma estable; no obstante, son posibles cantidades de hasta el 20 % en peso.
- 10 Los agentes de beneficio que pueden suministrarse mediante la partículas suspendidas incluyen cualquier agente de beneficio compatible que pueda brindar un beneficio a un sustrato que es tratado con una composición que preferentemente contiene agente tensioactivo.
Las ventajas de las partículas de la invención en presencia de agente tensioactivo consisten en buena retención del agente de beneficio en el almacenamiento de una formulación y la liberación controlable del agente de beneficio durante y después del uso del producto.
- 15 Los agentes de beneficio preferidos son los siguientes: fragancias, profragancias, arcillas, enzimas, agentes antiespumantes, agentes fluorescentes, agentes blanqueadores y sus precursores (con inclusión de agentes fotoblanqueadores), colorantes y/o pigmentos, agentes acondicionadores (por ejemplo, agentes tensioactivos catiónicos que incluyen materiales de amonio cuaternario insolubles en agua, alcoholes grasos y/o siliconas), lubricantes (por ejemplo, poliésteres de azúcar), agentes protectores del color y fotoprotectores (con inclusión de
20 pantallas solares), antioxidantes, ceramidas, agentes reductores, agentes secuestradores, aditivos para el cuidado del color (con inclusión de agentes fijadores de colorantes), aceite no saturado, emolientes, emulsionantes, repelentes de insectos y/o feromonas, modificadores de drapeado (por ejemplo partículas de látex polimérico tales como PVAc) y agentes de control de microbios y antimicrobianos. Es posible emplear mezclas de dos o más de estos agentes. Los agentes de beneficio particulares se describen en mayor detalle a continuación.
- 25 Los beneficios incluyen, para las aplicaciones de lavado de ropa, beneficios de suavización, acondicionamiento, lubricación, reducción de arrugas, facilidad de planchado, humedecimiento, conservación del color y/o anti-pildeo, secado rápido, protección contra rayos UV, retención de forma, desprendimiento de suciedades, texturización, repelencia de insectos, beneficio fungicida, de tinción y/o fluorescencia para la tela. Un beneficio preferido en gran medida es el suministro de fragancia (ya sea libre y/o encapsulada), o profragancia u otro agente de beneficio volátil.
- 30 Las pantallas solares preferidas son los compuestos de vitamina B3. Los compuestos de vitamina B3 adecuados se seleccionan entre niacina, niacinamida, alcohol nicotínico, o derivados y sales de éstos.
Los antioxidantes preferidos incluyen vitamina E, retinol, antioxidantes basados en hidroxitolueno, tales como Irganox™ o los antioxidantes comercialmente disponibles, tales como los de la serie Trollox™.
- 35 El perfume es un ejemplo de un agente de beneficio volátil. Los agentes de beneficio volátiles típicos tienen un peso molecular comprendido entre 50 y 500. Cuando se usan profragancias, el peso molecular por lo general es superior.
Los componentes útiles del perfume incluyen materiales de origen tanto natural como sintético. Estos incluyen compuestos individuales y mezclas. Los ejemplos específicos de dichos componentes se pueden encontrar en la bibliografía actual; por ejemplo, en *Fenaroli's Handbook of Flavour Ingredients*, 1975, CRC Press; *Synthetic Food Adjuncts*, 1947 de M. B. Jacobs, editado por Van Nostrand; o *Perfume and Flavour Chemicals* de S. Arctander 1969,
40 Montclair, N.J. (USA). Estas sustancias son ampliamente conocidas por el experto en el arte de los productos perfumantes, saborizantes y/o aromatizantes para el consumidor; es decir, el arte de impartir aroma y/o gusto o sabor a un producto para el consumidor tradicionalmente perfumado o saborizado, o de modificar el aroma y/o sabor de dicho producto para el consumidor.
- 45 En este contexto, el término "perfume" no solamente hace alusión a una fragancia del producto completamente formulada sino también a los componentes seleccionados de esa fragancia; en particular, aquellos que tienden a perderse, tales como las denominadas "notas de cabeza". El componente de perfume también podría estar bajo la forma de una profragancia. El documento de patente con el número WO 2002/038120 (P&G), por ejemplo, se refiere a conjugados de profragancias fotolábiles que, ante la exposición a radiación electromagnética, son capaces de liberar una especie fragante.
- 50 Las notas de cabeza son definidas por Poucher (*Journal of the Society of Cosmetic Chemists* 6(2):80 [1955]). Los ejemplos de notas de cabeza ampliamente conocidas incluyen aceites cítricos, linalool, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol. Las notas de cabeza típicamente comprenden desde 15 hasta 25 % en peso de una composición de perfume y, en aquellas formas de realización de la invención que contienen un nivel incrementado de notas de cabeza, se contempla que al menos 20 % en peso se encuentre presente dentro del
55 encapsulado.

Los componentes de perfume típicos que es ventajoso encapsular incluyen aquellos con un punto de ebullición relativamente bajo; preferentemente, aquellos con un punto de ebullición menor a 300; preferentemente, entre 100 y 250 grados Celsius.

5 También es ventajoso encapsular componentes de perfume que tienen un LogP bajo (es decir, aquellos que se dividirán en agua), preferentemente con un LogP menor a 3,0.

10 Otro grupo de perfumes con los cuales puede aplicarse la presente invención son los denominados "materiales de aromaterapia". Estos incluyen muchos componentes usados también en perfumería, con inclusión de componentes de aceites esenciales tales como amaro, eucalipto, geranio, lavanda, extracto de maca, neroli, nuez moscada, menta, hoja de violeta dulce y valeriana. Por medio de la presente invención, estos materiales se pueden transferir a artículos textiles que han de vestirse o de alguna otra manera entrar en contacto con el cuerpo humano (tales como pañuelos y ropa de cama).

15 Los agentes de beneficio volátiles también incluyen materiales repelentes (donde el término "insecto" tiene un sentido amplio, de tal manera que incluye otras plagas, que son artrópodos mas no estrictamente hexápodos; por ejemplo, garrapatas). Muchos de estos materiales se superponen con la clase de componentes de perfume y algunos son inodoros para los humanos o tienen un olor que no es típico del perfume. Los repelentes comúnmente usados incluyen los siguientes: DEET (N,N-dietil-m-toluamida), aceite esencial del eucalipto limón (*Corymbia citriodora*) y su compuesto activo p-mentano-3,8-diol (PMD), caridina, también conocida como Picaridina, D-Limoneno, Bayrepel, y KBR 3023, Nepetalactona, también conocida como "aceite de hierba gatera", aceite de citronela, permetrina, aceite de nim y Bog Myrtle. Los repelentes de insectos conocidos, derivados de fuentes naturales incluyen: *Achillea alpina*, alfa-terpineno, aceite de albahaca (*Ocimum basilicum*), Callicarpa americana (filigrana de pinar), alcanfor, carvacrol, aceite de ricino (*Ricinus communis*), aceite de hierba gatera (especie Nepeta), aceite de cedro (*Cedros atlantica*), extracto de apio (*Apium graveolens*), canela (*Cinnamomum Zeylanicum*, aceite de la hoja), aceite de citronela (*Cymbopogon fleusus*), aceite de clavo (*Eugenic caryophyllata*), aceite de eucalipto (70 %+ eucaliptol, también conocido como cineol), aceite de hinojo (*Foeniculum vulgare*), aceite de ajo (20 *Allium sativum*), aceite de geranio (también conocido como *Pelargonium graveolens*), aceite de lavanda (*Lavandula officinalis*), eucalipto limón (*Corymbia citriodora*) aceite esencial y su ingrediente activo p-mentano-3,8-diol (PMD), aceite de hierba limón (*Cymbopogon flexuosus*), caléndula (especie *Tagetes*), mejorana (*Tetranychus urticae* y *Eutetranychus orientalis*), aceite de nim (*Azadirachta indica*), ácido oleico, menta peperina (*Mentha x piperita*), Pennyroyal (*Mentha pulegium*), piretro (de la especie *Chrysanthemum*, particularmente *C. cinerariifolium* y *C. coccineum*), aceite de romero (*Rosmarinus officinalis*), Spanish Flag Lantana camara (*Helopeltis theivora*), jugo de vaya *Solanum villosum*, aceite de té (*Melaleuca alternifolia*) y timo (especie *Thymus*) y mezclas de ellos.

El agente de beneficio puede estar encapsulado en forma individual o coencapsulado con materiales portadores, otros auxiliares de deposición y/o fijadores. Los materiales preferidos a ser coencapsulados en las partículas portadoras con el agente de beneficio incluyen ceras, parafinas, estabilizadores y fijadores.

35 Los sílices, silicatos amorfos, silicatos no estratificados cristalinos, silicatos estratificados, carbonatos de calcio, sales dobles de carbonato de calcio/sodio, carbonatos de sodio, sodalitas, fosfatos de metales alcalinos, pectina, carboxialquilcelulosas, gomas, resinas, gelatina, goma arábiga, almidones porosos, almidones modificados, almidones de carboxialquilo, ciclodextrinas, maltodextrinas, polímeros sintéticos tales como polivinil pirrolidona (PVP), alcohol polivinílico (PVA, *Polyvinil Alcohol*), éteres de celulosa, poliestireno, poliácridatos, polimetacrilatos, poliolefinas, polímeros de aminoplasto, agentes reticulantes, y sus mezclas, todos los cuales pueden brindar una base para las partículas de suministro de agente de beneficio. No obstante, se prefieren las partículas poliméricas; especialmente, las partículas poliméricas que comprenden un polímero de aminoplasto.

45 La suspensión se alcanza al proveer un límite de elasticidad. Es necesario que el límite de elasticidad sea superior a la fuerza impuesta sobre la red por parte de las microcápsulas o indicaciones; de lo contrario, la red se quiebra y las partículas pueden hundirse o flotar, según sean o no más densas que el líquido base. Las microcápsulas de perfume son casi neutralmente flotantes y pequeñas, por lo que el límite de elasticidad requerido es bajo. Las burbujas de aire son más grandes y tienen la diferencia de densidad más grande; por ende, necesitan un límite de elasticidad alto (mayor a 0,5 Pa, según el tamaño de burbuja). Si el límite de elasticidad no es demasiado alto, las burbujas de aire pueden escaparse por flotación y desligarse de la superficie.

50 Las microcápsulas preferentemente comprenden una cubierta sólida. Las microcápsulas que llevan una carga aniónica deberían dispersarse bien para evitar problemas de aglomeración. Las microcápsulas con una carga catiónica también pueden emplearse. La microcápsula puede tener una cubierta de melamina-formaldehído. Otro material de cubierta se puede seleccionar entre (poli)urea, (poli)uretano, almidón/polisacárido, xiloglucano y aminoplastos.

55 Los auxiliares de suministro pueden estar presentes en la superficie de la partícula (microcápsula). Estos pueden seleccionarse, en forma ventajosa, entre materiales no iónicos, preferentemente, derivados de celulosa y poliésteres, a fin de brindar mejor sustentividad a una pluralidad de sustratos. Los auxiliares de deposición adicionales de polisacáridos preferidos incluyen dextrano, hidroxipropil metil celulosa, hidroxietil metil celulosa, hidroxipropil guar, hidroxietil etil celulosa, metil celulosa, goma garrofín, xiloglucano, goma guar. Los auxiliares de

deposición adicionales de poliésteres particularmente preferidos incluyen polímeros que tienen uno o más componentes hidrófilos no iónicos que comprenden segmentos de oxietileno, polioxietileno, oxipropileno o polioxipropileno y uno o más componentes hidrófobos que comprenden segmentos de tereftalato.

5 El promedio del diámetro de partícula de las microcápsulas oscila en el rango comprendido entre 1 y 100 micrómetros, y al menos 90 % en peso de las microcápsulas preferentemente tienen un diámetro en este rango. Más preferentemente, 90 % en peso de las microcápsulas tienen un diámetro en el rango comprendido entre 2 y 50 micrómetros; incluso más preferentemente, entre 5 y 50 micrómetros. Se prefieren en mayor medida las microcápsulas con diámetros inferiores a 30 micrómetros. Es ventajoso tener una distribución del tamaño de partícula muy angosta; por ejemplo, 90 % en peso de las microcápsulas en el rango comprendido entre 8 y 11 micrones. Las microcápsulas en el rango comprendido entre 2 y 5 micrones no pueden dispersarse con tanta eficacia debido al área de superficie alta de las partículas más pequeñas.

15 Preferentemente, la composición comprende al menos 0,01 % en peso de microcápsulas; preferentemente con una carga aniónica. Dichas microcápsulas pueden suministrar una variedad de agentes de beneficio mediante la deposición sobre sustratos tales como tela para lavado automático. Para obtener el máximo beneficio, deberían dispersarse bien a través de la composición detergente líquida, y la vasta mayoría de las microcápsulas no debe aglomerarse de manera significativa. Cualesquiera microcápsulas que resultan aglomeradas durante la fabricación del líquido permanecen en ese estado en el recipiente y, por ende, no se dispensarán de manera uniforme durante el uso de la composición. Esto es en gran medida indeseable. Los contenidos de las microcápsulas normalmente son líquidos. Por ejemplo, las fragancias, los aceites, los aditivos suavizantes de telas y los aditivos para el cuidado de las telas son posibles contenidos. Las microcápsulas preferidas son partículas denominadas "microcápsulas de núcleo en cubierta". Tal como se usa en la presente, la expresión "microcápsulas de núcleo en cubierta" se refiere a los encapsulados en los que una cubierta, que es sustancial o totalmente insoluble en agua a 40 °C, rodea un núcleo que comprende o consiste en un agente de beneficio (que es líquido o que está disperso en un portador líquido).

20 Las microcápsulas adecuadas son aquellas descritas en el documento de patente con el número US-A-5 066 419, que tienen un revestimiento desmenuzable; preferentemente, un polímero de aminoplasto. Preferentemente, el revestimiento es el producto de reacción de una amina seleccionada entre urea y melamina, o sus mezclas, y un aldehído seleccionado entre formaldehído, acetaldehído, glutaraldehído o mezclas de ellos. Preferentemente, el revestimiento comprende entre 1 y 30 % en peso de las partículas.

25 Las microcápsulas de núcleo en cubierta de otras clases también son adecuadas para uso en la presente invención. Las formas de preparar estas otras microcápsulas de agentes de beneficio, tales como perfume, incluyen la precipitación y deposición de polímeros en la interfase, tal como en coacervados, de acuerdo con lo descrito en los documentos de patente con los números GB-A-751 600, US-A-3 341 466 y EP-A-385-534, así como también otras vías de polimerización tales como condensación interfacial; por ejemplo, las descritas en los documentos de patente con los números US-A-3 577 515, US-A-2003/0125222, US-A-6 020 066 y WO-A-03/101606. Las microcápsulas que tienen paredes de poliurea se describen en los documentos de patente con los números US-A-6 797 670 y US-A-6 586 107. Otras solicitudes de patentes específicamente relacionadas con el uso de microcápsulas de núcleo en cubierta de melamina-formaldehído en líquidos acuosos son las que tienen los números WO A-98/28396, WO02/074430, EP-A-1 244 768, US-A-2004/0071746 y US-A-2004/0142828.

Los encapsulados de perfume son un tipo preferido de microcápsula adecuados para uso en la presente invención.

30 Una clase preferida de microcápsula de perfume de núcleo en cubierta comprende las descritas en el documento de patente con el número WO 2006/066654 A1. Estas comprenden un núcleo que tiene desde aproximadamente 5 % hasta aproximadamente 50 % en peso de perfume disperso en una cantidad que abarca desde aproximadamente 95 % hasta aproximadamente 50 % en peso de un material portador. Este material portador es preferentemente un alcohol graso sólido no polimérico o material portador de éster graso, o mezclas de ellos. Preferentemente, los ésteres o alcoholes tienen un peso molecular que abarca desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 500, y un punto de fusión que oscila entre aproximadamente 37 °C y aproximadamente 80 °C, y son sustancialmente insolubles en agua. El núcleo que comprende el perfume y el material portador se revisten en un revestimiento sustancialmente insoluble en agua sobre sus superficies externas. En el documento de patente con el número US 5.154.842 se describen microcápsulas similares, que también son adecuadas.

35 Las microcápsulas pueden adherirse a sustratos adecuados; por ejemplo, para brindar una fragancia persistente que se libera de manera deseable después una vez que se completa el proceso de limpieza.

Composiciones detergentes líquidas

40 Las composiciones detergentes pueden tener un límite de elasticidad, también denominado "esfuerzo crítico", de al menos 0,08 Pa; preferentemente, de al menos 0,09 Pa; más preferentemente, de al menos 0,1 Pa; incluso de al menos 0,15 Pa, medido a 25 °C. Estos niveles en aumento del límite de elasticidad son capaces de suspender partículas de densidad crecientemente diferentes del líquido a granel. Se ha encontrado que un límite de elasticidad de 0,09 Pa es suficiente para suspender la mayoría de los tipos de encapsulados de perfume.

El líquido detergente puede ser formulado como un líquido detergente concentrado para aplicación directa a un sustrato, o para aplicación a un sustrato después de la dilución, tal como dilución antes o después del uso de la composición líquida por el consumidor o en un aparato de lavado.

- 5 La limpieza se puede llevar a cabo simplemente al dejar en contacto el sustrato durante un tiempo suficiente con un medio líquido constituido por la composición líquida de limpieza, o preparado a partir de ella. No obstante, el medio de limpieza sobre el sustrato, o que lo contiene, preferentemente se agita.

Forma del producto

Las composiciones detergentes líquidas son preferentemente composiciones de limpieza líquidas concentradas. Las composiciones líquidas son líquidos capaces de verterse.

- 10 En toda esta memoria descriptiva, todas las viscosidades establecidas son aquellas medidas a una velocidad de corte de 20 s^{-1} y a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a menos que se establezca lo contrario. Esta velocidad de corte es la velocidad de corte usualmente ejercida sobre el líquido cuando se vierte de una botella. Las composiciones detergentes líquidas de acuerdo con la invención son líquidos pseudoplásticos.

Ingredientes opcionales

- 15 Se ha encontrado que el copolímero modificado a nivel hidrófobo, reticulado, usado en la presente invención, es compatible con los ingredientes usuales que pueden encontrarse en los líquidos detergentes. Entre ellos, es posible mencionar, a modo de ejemplo, arcillas; enzimas, particularmente lipasa, celulasa, proteasa, mananasa, amilasa y pectato liasa; polímeros de limpieza, con inclusión de polietileniminas etoxiladas (EPEI, *Ethoxylated Polyethylene Imines*) y polímeros poliésteres de remoción de suciedades; agentes quelantes o secuestradores, con inclusión de
- 20 ácido 1-hidroxietilideno-1,1,-difosfónico (HEDP, *1-Hidroxiethylidene-1,1,-Diphosphonic Acid*) que se encuentra disponible, por ejemplo, como Dequest® 2010 a través de Thermphos; mejoradores de detergencia; hidrotropos; agentes neutralizantes y agentes de ajuste del pH; abrillantadores ópticos; antioxidantes y otros conservantes, con inclusión de Proxel®; otros ingredientes activos, auxiliares de procesamiento, colorantes o pigmentos, portadores,
- 25 fragancias, supresores de espuma o potenciadores de espuma, agentes quelantes, agentes anti-redeposición/remoción de suciedad de arcilla, suavizantes de telas, agentes inhibidores de la transferencia de colorantes en una composición sustancialmente desprovista de especies de peróxigeno.

Estos y otros posibles ingredientes para incluir se describen en mayor detalle en el documento de patente con el número WO2009 153184.

Envasado

- 30 Las composiciones se pueden envasar en un recipiente de cualquier manera. Sus propiedades pseudoplásticas implican que pueden ser dispensadas a partir de una botella que se retuerce, de un dispensador a bomba, de un dispensador con gatillo pulverizador, o simplemente al verterse desde una botella. La forma más ventajosa de envasado es el tipo donde el producto se vierte desde una botella, posiblemente en un vaso medidor. La viscosidad de vertido alta controlada de las composiciones reivindicadas hace que las composiciones sean idealmente
- 35 adecuadas para este modo de dispensación. Típicamente, una botella de plástico con un pico vertedor/cierre extraíble. La botella puede ser rígida o deformable. Una botella deformable permite retorcer la botella para ayudar a la dispensación. Si se usan botellas claras, pueden estar formadas con PET. Es posible usar polietileno o polipropileno clarificado. Preferentemente, el recipiente es lo suficientemente claro para que el líquido, que contiene cualesquiera indicaciones visuales, sea visible desde el exterior. La botella puede estar provista de una o más
- 40 etiquetas, con un mango retráctil que, en forma deseable, es al menos parcialmente transparente; por ejemplo, 50 % del área del mango es transparente. El adhesivo usado para cualquier etiqueta transparente no debería afectar la transparencia en forma adversa.

La invención se describirá ahora en mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos y a los dibujos, en los cuales:

- 45 Las Figuras 1 y 2 son curvas de reología para composiciones de bajo contenido de agente tensioactivo con polímero pseudoplástico en comparación con las viscosidades de vertido altas alcanzadas con los copolímeros de acuerdo con la invención que están hechos con anhídrido maleico con copolímeros similares hechos sin anhídrido maleico;

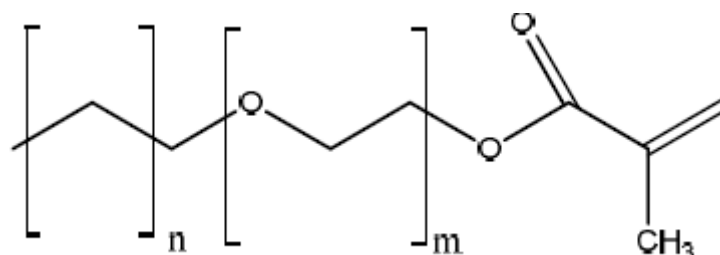
- 50 La Figura 3 muestra las curvas de reología para los polímeros en otra composición con un polímero pseudoplástico;

La Figura 4 muestra las curvas de reología para los polímeros en otra composición sin un polímero pseudoplástico; y

La Figura 5 muestra las curvas de reología para los polímeros en una composición de mayor contenido de agente tensioactivo con un polímero pseudoplástico.

EJEMPLOS

Síntesis de monómero tensioactivo



$$n = 12$$

$$m = 23$$

5

Se disolvió Brij® 35P (150 g) de Sigma Aldrich en 500 ml de diclorometano anhidro bajo atmósfera de nitrógeno, y se enfrió en un baño helado a 5 °C. Se agregó trietilamina (18,6 g) a través de una jeringa antes de agregar a gotas cloruro de metacrilato (20,9 g) en un período de 30 minutos. Luego de la adición completa, la solución se dejó calentar a temperatura ambiente y la reacción se agitó durante 4 semanas. La solución luego se filtró para retirar el producto precipitado resultante y se lavó una vez con solución de carbonato de hidrógeno saturada (200 ml) y una vez con solución de salmuera saturada (200 ml). La solución luego atravesó una columna que contenía alúmina básica antes de que el producto se secase con sulfato de magnesio anhidro, se filtró y el solvente se extrajo *in vacuo*. En los ejemplos posteriores, el producto se menciona como "monómero tensioactivo A".

10

Síntesis de Copolímero 1, HASE Se cargó un matraz de fondo redondo con etil acrilato (EA, *Ethyl Acrylate*) (66,19 g), ácido metacrílico (MAA, *MethAcrylic Acid*) (40,41 g), anhídrido maleico (Mal) (0,552 g), triacrilato de trimetilolpropano (ligador X) (0,576 g) y monómero tensioactivo A (7,36 g). La mezcla se selló y se purgó con nitrógeno durante 60 minutos antes de agregar dodecil sulfonato de sodio (1,03 g) y agua desoxigenada (26,5 g) y se agitó para formar una pre-emulsión. Un matraz de fondo redondo de cuello múltiple se equipó con un rociador de nitrógeno y un mezclador superior. Se agregaron agua desoxigenada (181 g) y dodecil sulfonato de sodio (0,298 g), se agitaron a 250 rpm, y se calentaron a 90 °C. Se agregó persulfato de amonio (0,073 g) en agua (1 ml) mediante una jeringa. La pre-emulsión se cargó en la solución de agente tensioactivo mediante una bomba peristáltica en el lapso de 150 minutos. Una vez completa la adición, se agregó persulfato de amonio (0,033 g) en agua (1 ml) y la reacción se agitó durante 240 minutos adicionales. El copolímero 1 resultante y el otro copolímero 2 de acuerdo con lo ilustrado en la Tabla 1 se sintetizaron al usar adaptaciones adecuadas de este proceso y se usaron tal como se describe a continuación. Los copolímeros comparativos A y B se sintetizaron de manera similar, pero sin la adición del anhídrido maleico.

15

20

25

Tabla 1

Polímero	MAA	Mal	EA	Monómero tensioactivo	Ligador X
A	35,20	0,00	57,80	6,50	0,50
1	35,10	0,48	57,50	6,40	0,50
B	34,30	0,00	56,20	9,10	0,50
2	34,10	0,47	55,90	9,00	0,50

Los polímeros de la Tabla 1 se agregaron a una variedad de bases detergentes tal como se especifica en la Tabla 2, y la viscosidad se midió a través del siguiente método.

30

Medición de curvas de flujo de reología

Las curvas de flujo de reología se generan mediante el siguiente protocolo de tres pasos:-

Instrumento – Paar Physica – MCR300 con cambiador de muestras automático (ASC, *Automatic Sample Changer*)

Geometría – CC27, cilindro concéntrico tipo DIN perfilado

35

ES 2 604 826 T3

Temperatura – 25 °C

Paso 1 – Pasos de fuerza controlada desde 0,01 hasta 400 Pa; 40 pasos logarítmicamente separados en fuerza donde transcurren 40 segundos en cada punto para medir la velocidad de corte (y, por ende, la viscosidad); el Paso 1 finaliza una vez que se alcanza una velocidad de corte de $0,1 \text{ s}^{-1}$.

5 Paso 2 – Pasos de velocidad de corte controlada desde 0,1 hasta 1200 s^{-1} ; 40 pasos logarítmicamente separados en velocidad de corte donde transcurren 6 segundos en cada punto para determinar la fuerza requerida para mantener la velocidad de corte y, por ende, la viscosidad.

10 Paso 3 – Pasos de velocidad de corte controlada desde 1200 hasta $0,1 \text{ s}^{-1}$; 40 pasos logarítmicamente separados en velocidad de corte donde transcurren 6 segundos en cada punto para determinar la fuerza requerida para mantener la velocidad de corte y, por ende, la viscosidad.

Los resultados de los primeros dos pasos se combinan al tiempo que se tiene especial cuidado de eliminar cualquier superposición y asegurar que se hayan alcanzado las velocidades de corte necesarias al inicio del paso.

15 El límite de elasticidad en Pa se toma como el valor de la fuerza en la velocidad de corte de $0,1 \text{ s}^{-1}$, es decir, el equivalente de la ordenada al origen, eje y, en un diagrama de Herschel-Buckley de cizalla vs. velocidad de corte. El límite de elasticidad se tomó como el punto al cual los datos cortan la viscosidad = $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y la viscosidad de vertido se tomó como la viscosidad a 20 s^{-1} , ambos a 25 °C.

En los ejemplos, se usaron los siguientes materiales:

Ácido LAS	es ácido alquil C_{12-14} benceno sulfónico lineal.
Ácido graso	es ácido graso láurico saturado Prifac® 5908 de Croda.
SLES 3EO	es lauril éter sulfato de sodio con 3 moles de óxido de etileno.
Empigen® BB	es una alquil betaina de Huntsman (Coco dimetil carbobetaina), un agente tensioactivo anfotérico.
NI 7EO	es alcohol C_{12-15} etoxilado 7EO no iónico Neodol® 25-7 (de Shell Chemicals).
MPG	es monopropilenglicol.
Neutralizante alcalino	es trietanolamina o solución de hidróxido de sodio al 47 %.
EPEI	es Sokalan HP20–polietilenimina etoxilada, polímero de limpieza: PEI(600) 20EO de BASF.
SRP	es polímero poliéster de remoción de suciedades (Texcare SRN170 de Clariant).
Perfume	es perfume libre de aceite.
Agua desmin	es agua desmineralizada.

Tabla 2

Porcentaje en peso	Líquido L1	Líquido L2	Líquido L3	Líquido L4
Detergente activo total %(AD)	10	10	10	24
SLES	1,67	7,5	7,5	4,0
LAS	3,33	2,5	2,5	8,0
NI 7EO	5,0	0	0	12,0
Óxido de amina	0	0	0	0
EPEI	3	3	0	3
Copolímero	2	2	2	2
pH	8,0	8,0	8,0	8,0

Evaluación de la reología

Los copolímeros se evaluaron en el Líquido L1. Las curvas de reología para los pares de polímeros se brindan de la siguiente manera:

Figura 1: Copolímero 1 vs. Copolímero A en L1.

5 Figura 2: Copolímero 2 vs. Copolímero B en L1.

El Copolímero 2 y el Copolímero B comparativo se evaluaron de acuerdo con un rango más amplio de líquidos.

Figura 3: Copolímero 2 vs. Copolímero B en L2.

Figura 4: Copolímero 2 vs. Copolímero B en L3.

Figure 5: Copolímero 2 vs. Copolímero B in L4.

10 La composición y la relación de los agentes tensioactivos, así como también la presencia de EPEI, tienen impacto sobre la reología de las formulaciones. Los líquidos que comprenden LAS y SLES se estructuran bien a niveles de agente tensioactivo menores al 20 % en peso, y los líquidos que comprenden mayores niveles de agente tensioactivo, especialmente, los que comprenden APG, se pueden estructurar a niveles superiores. Otros líquidos detergentes que comprenden los copolímeros se brindan en la Tabla 3.

15

Tabla 3 –Composiciones detergentes completas

Composición	A	B	C	D	E	F
Activo TOTAL	20,7	10,5	16,3	21,0	28,9	30
Agua	58,8	75,4	55,6	73,0	58,5	53,98
Ácido LAS	7,8	3,3	4,9	8,4	9,2	
SLES 3EO	2,9	1,7	2,4	10,5	4,6	
Agente tensioactivo anfotérico		0,5	0,9			
NI 7EO	5,5	5,0	7,3	2,1	14	
APG						30,0
Ácido graso	4,5		0,9		1,5	
Neutralizante alcalino	8,3	2,4	3,5	1,9	2,9	4,0
Glicerol	7,5				5	
MPG		8,0	14,0	2,0	2	
Agente secuestrador	3,6	0,9	1,5	0,5	0,3	
Sal				0,5		
Espesante copolimérico*	0,3	0,5	1,5	0,25	0,2	1,75
Encapsulados de perfume	1	0,5	2	1	1	
EPEI		1,8	3,0			
Polímero de remoción de suciedad	0,1	0,8	2,1			

ES 2 604 826 T3

(continuación)

Composición	A	B	C	D	E	F
Polímero potenciador de espuma						10,0
Enzimas	0,0	0,0	2,2	0,4	0,8	
Perfume, Colorante e ingredientes menores	0,9	0,3	1,8	0,7	1,6	0,27
NB – por encima de los niveles de inclusión, todos se encuentran como 100 % activos Todas las composiciones son alcalinas						
*El espesante copolimérico es el Copolímero 2.						

REIVINDICACIONES

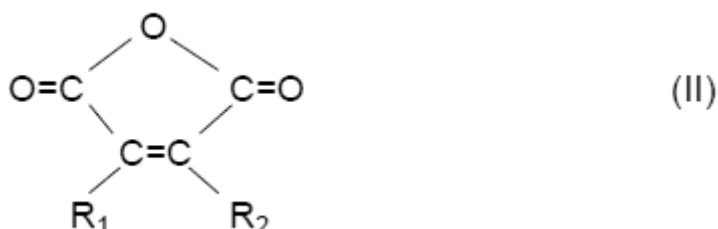
1. Una composición detergente líquida acuosa estructuradas por polímero, que comprende:

- (i) un sistema de agentes tensioactivos que comprende material de agente tensioactivo y alcalino presente como sales de agentes tensioactivos y/o como base libre,
- (ii) opcionalmente, 0,001 % en peso o, más preferentemente, 0,01 % o más en peso de partículas suspendidas;
- (iii) opcionalmente, 3 % en peso o más de polímero reductor de la viscosidad de la composición a 20 s⁻¹; y
- (iv) al menos 0,05 % en peso de un sistema de suspensión que comprende copolímero formado por la polimerización por adición de lo siguiente:

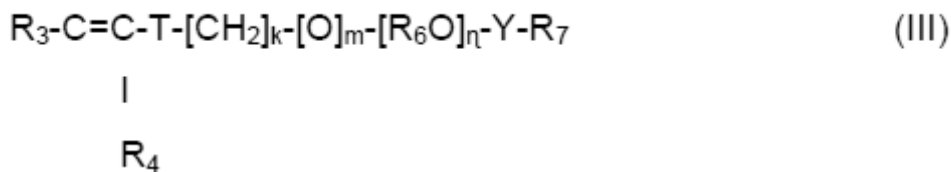
(A) desde 0,1 hasta 5 % en peso de un primer monómero que consiste en un diácido etilénicamente insaturado que tiene la fórmula (I):



o un precursor de anhídrido cíclico no saturado de dicho diácido etilénicamente insaturado, donde el anhídrido tiene la fórmula (II)



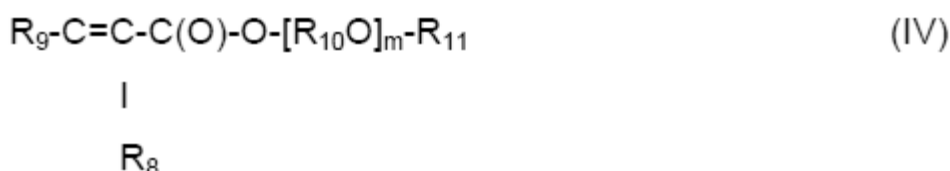
- en la que R₁ y R₂ se seleccionan individualmente entre H, alquilo C₁-C₃, fenilo, cloro y bromo;
- (B) desde 15 hasta 60 % en peso de un segundo monómero monoácido etilénicamente insaturado que consiste en ácido (met)acrílico;
- (C) desde 30 hasta 70 % en peso de un tercer monómero etilénicamente insaturado que consiste en éster alquílico C₁-C₈ de ácido (met)acrílico;
- (D) desde 1 hasta 25 % en peso de un cuarto monómero etilénicamente insaturado, que consiste en monómero tensioactivo que tiene la siguiente fórmula (III):



- en la cual, cada R₃ y R₄ se seleccionan, independientemente, entre H, metilo, -C(=O)OH, o -C(=O)OR₅;
- R₅ es un alquilo C₁-C₃₀;
- T es -CH₂C(=O)O-, -C(=O)O-, -O-, -CH₂O-, -NHC(=O)NH-, -C(=O)NH-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(=O)O-, -Ar-(CE₂)_z-NHC(=O)NH-, o -CH₂CH₂NHC(=O)-;
- Ar es arilo divalente;
- E es H o metilo;
- z es 0 o 1;
- k es un número entero en el rango que abarca desde 0 hasta 30; y m es 0 o 1; con la condición de que cuando k sea 0, m sea 0, y cuando k esté el rango que abarca desde 1 hasta 30; m sea 1;
- (R₆O)_n es polioxialquileno, que es un homopolímero, un copolímero aleatorio, o un copolímero en bloque de unidades de oxialquileno C₂-C₄, en donde R₆ es C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈, o una mezcla de ellos, y n es un número entero en el rango comprendido entre 5 y 250; Y es -R₆O-, -R₆-, -C(=O)-, -C(=O)NH-, =R₆NHC(=O)NH-, o -C(=O)NHC(=O)-; y
- R₇ es alquilo sustituido o no sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo C₈-C₄₀ lineal, alquilo C₈-C₄₀ ramificado, alquilo C₈-C₄₀ carbocíclico, fenilo sustituido con alquilo C₂-C₄₀, alquilo C₂-C₄₀ sustituido con arilo, y éster complejo C₈-C₈₀; en donde el grupo alquilo R₇ opcionalmente comprende uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en hidroxilo, alcoxi, y halógeno; y
- (E) desde 0,005 hasta 5 % en peso de un agente de reticulación, para introducir ramificación y controlar el peso molecular, donde el monómero de reticulación comprende unidades polifuncionales que llevan múltiples grupos reactivos de funcionalización seleccionados entre el grupo que consiste en vinilo, alilo y

mezclas funcionales de los mismos.

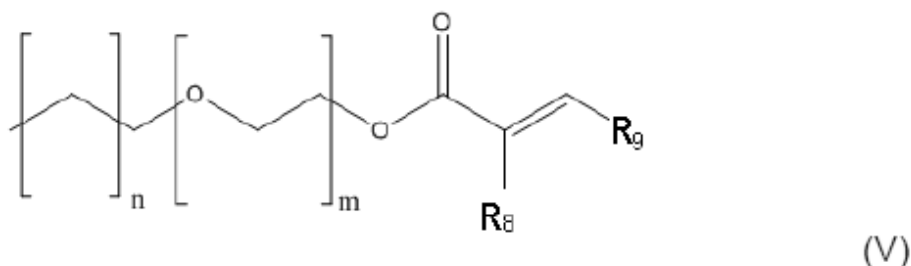
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la viscosidad del líquido a 20 s⁻¹ y 25 °C es al menos de 0,3 Pa.s; preferentemente, al menos de 0,4 Pa.s.
- 5 3. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que tiene un límite de elasticidad de al menos 0,1 Pa.
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que las partículas suspendidas comprenden microcápsulas.
5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que las microcápsulas comprenden encapsulados de perfume.
- 10 6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que las partículas suspendidas comprenden indicaciones visuales.
7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que las indicaciones visuales son partículas lamelares formadas a partir de láminas de película polimérica.
- 15 8. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende al menos 0,1 % en peso del copolímero (iv).
9. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el polímero reductor de la viscosidad (iii) comprende polietilenimina etoxilada.
10. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el polímero reductor de la viscosidad (iii) comprende polímero poliéster de remoción de suciedades.
- 20 11. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el copolímero (iv) tiene un peso molecular (Mw) de al menos 500.000 Da.
12. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el primer monómero A en el copolímero (iv) es anhídrido maleico.
- 25 13. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la que el Surfmer D en el copolímero (iv) tiene la fórmula (IV)



en la que:

- 30 R₈ y R₉ se seleccionan, cada uno independientemente, entre H, y alquilo C₁₋₃;
 R₁₀ es C₂-C₄ y mezclas de ellos, preferentemente C₂;
 m, el número promedio de unidades de alcoxi R₁₀O, abarca desde 6 hasta 40;
 R₁₁ es alquilo o alquilarilo donde la parte alquilo es lineal o ramificada; y
 el número total de carbonos oscila entre 10 y 40.

14. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el Surfmer D en el copolímero (iv) tiene la siguiente fórmula (V):



- 35 en la que cada R₈ y R₉ se selecciona, independientemente, entre H, alquilo C₁-C₃; preferentemente, R₈ es un grupo

metilo y R_9 es H, n abarca desde 6 hasta 40, y m abarca desde 6 hasta 40; preferentemente, n abarca desde 10 hasta 30 y m abarca desde 15 hasta 35; más preferentemente, n abarca desde 12 hasta 22 y m abarca desde 20 hasta 30.

5 15. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el sistema de agentes tensioactivos comprende al menos 5 % en peso total de agente tensioactivo.

16. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el sistema de agentes tensioactivos comprende al menos 3 % en peso de agente tensioactivo aniónico.

17. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende el agente tensioactivo aniónico benceno sulfonato de alquilo.

10

Fig. 1

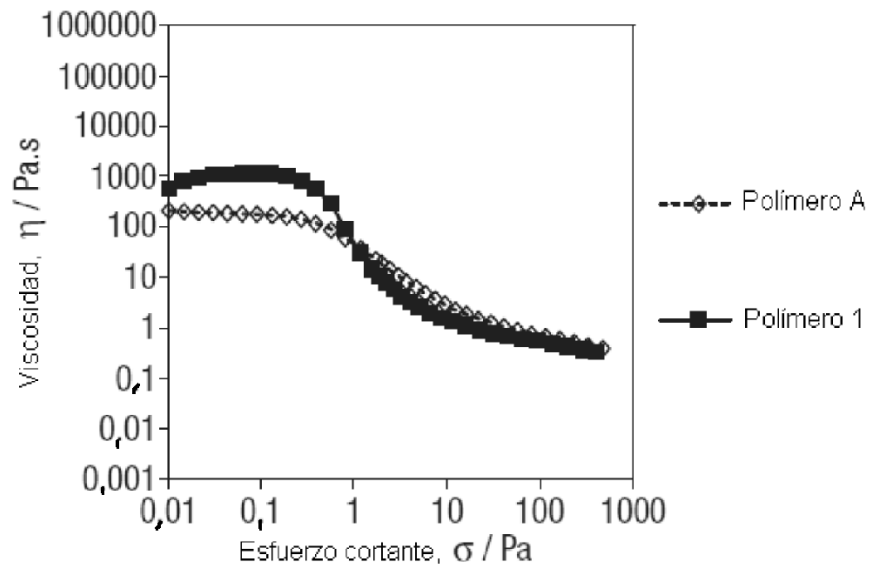


Fig. 2

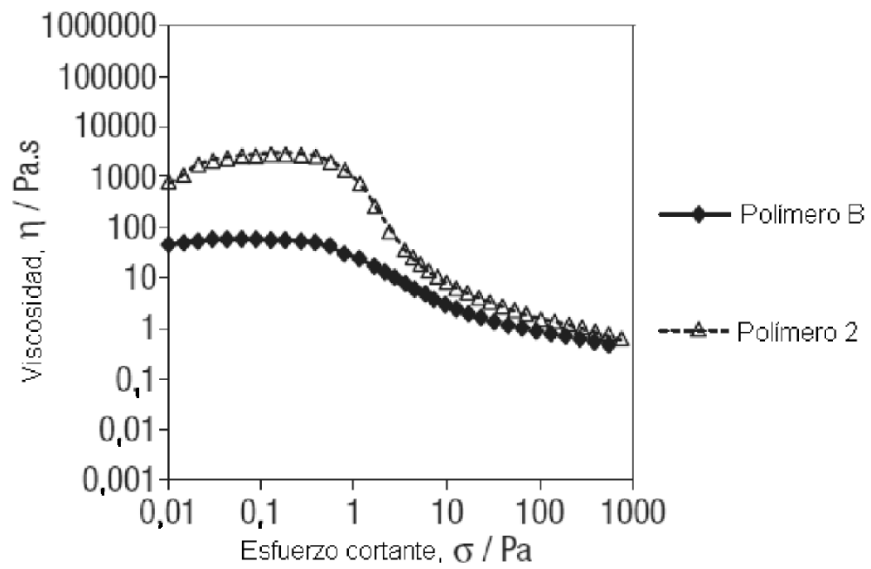


Fig. 3

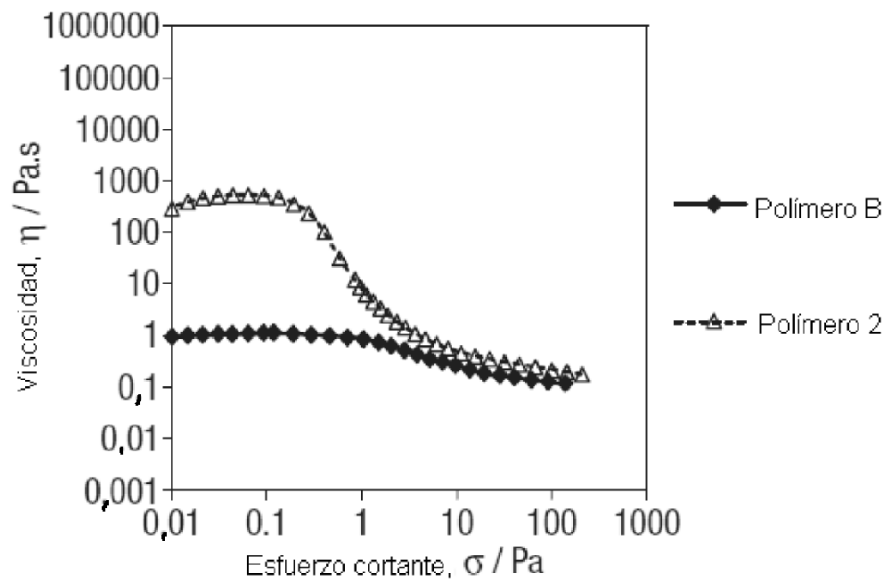


Fig. 4

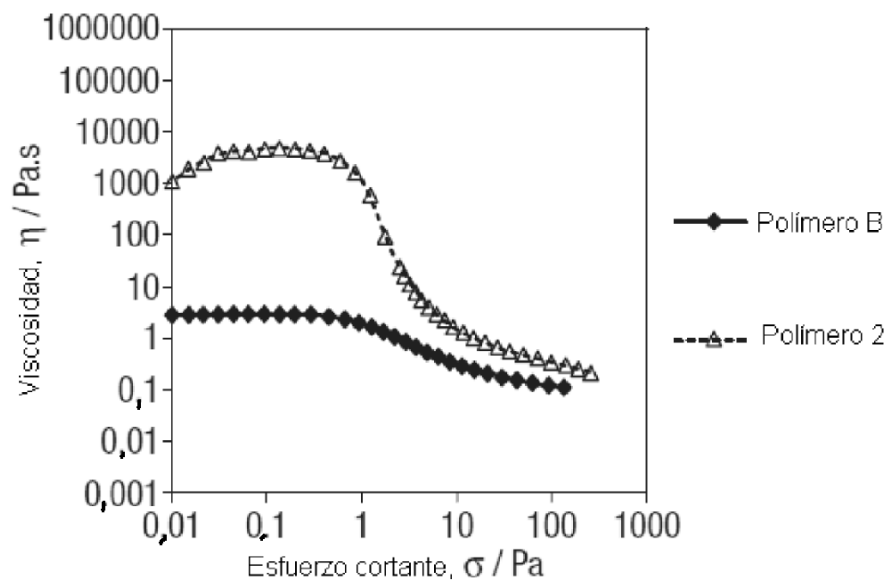


Fig. 5

