

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 416**

51 Int. Cl.:

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2015 PCT/FR2015/052164**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2016 WO16020622**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2015 E 15759892 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 3177703**

54 Título: **Uso en composiciones detergentes de polímeros obtenidos por polimerización en emulsión inversa a baja concentración con una baja tasa de monómeros neutralizados**

30 Prioridad:

06.08.2014 FR 1457660

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

12.06.2019

73 Titular/es:

**S.P.C.M. SA (100.0%)
ZAC de Milieux
42160 Andrézieux Bouthéon, FR**

72 Inventor/es:

**BLONDEL, FRÉDÉRIC y
CHAMPAGNON, LIONEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 716 416 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

5 Usos en composiciones detergentes de polímeros obtenidos por polimerización en emulsión inversa a baja concentración con una baja tasa de monómeros neutralizados

10 La invención se refiere al campo técnico de las composiciones detergentes para uso doméstico o industrial adaptadas a la limpieza y al lavado de superficies diversas y, más específicamente, tiene por objeto el uso en este campo de polímeros acrílicos sintéticos que comprenden al menos una función ácida débil, obtenidos en condiciones particulares por el procedimiento de polimerización en emulsión inversa a partir de al menos un monómero portador de una función ácida débil, así como las composiciones detergentes correspondientes.

15 Por "composiciones detergentes de uso doméstico o industrial", se entiende composiciones para la limpieza de diversas superficies, en particular de fibras textiles, de superficies duras de cualquier naturaleza, como platos, suelos, ventanas, superficies de madera, metal o material compuesto. Tales composiciones corresponden, por ejemplo, a detergentes para lavar la ropa manualmente o en una lavadora, productos para limpiar platos manualmente o para lavavajillas, productos detergentes para lavar los interiores de casas como elementos de cocina, inodoros, muebles, suelos, ventanas y otros productos de limpieza para uso universal. Las composiciones detergentes para uso doméstico o industrial no incluyen composiciones destinadas a la limpieza de materiales queratínicos (piel, cabello, etc.) y, por lo tanto, no comprenden ni composiciones cosméticas, ni composiciones dermatológicas, ni composiciones farmacéuticas con un componente de limpieza. En el resto de la descripción, las "composiciones detergentes para uso doméstico o industrial" pueden denominarse simplemente "composiciones detergentes".

25 Estas composiciones detergentes se desarrollaron por primera vez en forma de polvos, pero esta forma presenta inconvenientes durante su uso: disolución lenta en agua fría, generación de polvo, dificultad de dosificación. Por esta razón, las versiones líquidas de estas composiciones se han desarrollado y permiten resolver los problemas planteados. Los detergentes líquidos han ganado popularidad y han reemplazado gradualmente a los detergentes en polvo en todo el mundo.

30 El término "composiciones líquidas" comprende las composiciones en forma de solución, gel o dispersión.

35 Sin embargo, estas composiciones detergentes líquidas han requerido un trabajo complejo de adaptación y formulación. Uno de los desafíos de esta adaptación ha sido y sigue siendo el dominio de la reología. Por lo tanto, los espesantes o modificadores de la reología son ampliamente utilizados en estas composiciones para adaptar su viscosidad a los requisitos del consumidor, quien a menudo siente que "espeso es mejor", pero también para suspender o estabilizar los agentes activos presentes en la composición.

40 Los polímeros naturales y sintéticos se utilizan como espesantes. Se pueden mencionar, por ejemplo, hidroxilcelulosas, carboximetilcelulosas, polisacáridos, poliácridamidas, polímeros acrílicos, polivinilalcoholes, poliuretanos, polivinilpirrolidonas, polioxidos de etileno, etc. Un problema encontrado en el espesado de las composiciones detergentes está relacionado con la presencia de tensioactivos, que son necesarios para su función limpiadora, y que degradan el comportamiento reológico de las composiciones espesas con la ayuda del polímero. Esto da como resultado una pérdida de viscosidad o una falta de estabilidad a lo largo del tiempo de esta viscosidad.

45 El documento FR 2 789 395 A1 describe látex de agua en aceite espesantes para preparaciones cosméticas o farmacéuticas, que comprenden un polímero obtenido por polimerización en emulsión inversa. Durante la polimerización más del 20 % de las funciones ácidas son neutralizadas.

50 Varios documentos describen composiciones líquidas detergentes. La patente EP 0 759 966 B1 de Johnson & Son, Inc. propone polímeros asociativos para espesar detergentes para la ropa que contienen grandes cantidades de tensioactivo no iónico: 5 a 30 % en masa. En este documento, los polímeros utilizados como Acusoi® 820 comercializado por Rohm y Haas Co, se obtienen por polimerización en emulsión y generalmente se denominan látex.

55 La Patente US 6.274.539 de The Procter & Gamble Company describe composiciones para el lavado de platos a mano que contienen, especialmente, 20 a 40 % en masa de tensioactivo aniónico, 3 a 10 % en masa de tensioactivo no iónico y 0,2 a 2 % de un agente espesante correspondiente a un copolímero asociativo de acrilato de etilo, esteareth-20 y ácido (met)acrílico. Acusol® 820 se cita como un ejemplo de dicho polímero espesante.

60 Otra solicitud de patente de la misma compañía, la solicitud US 2006/0281660, propone espesar de manera óptima las composiciones detergentes para lavavajillas gracias a policarboxilatos de alto peso molecular, como los productos comerciales de la marca Carbopol® de Noveon, o Flogel® 700 de SNF Floerger. Todos estos polímeros se obtienen mediante la técnica de polimerización por precipitación.

65 La patente US 7.973.004 de Hercules Incorporated describe el uso de un agente espesante en forma de un polímero asociativo cuyas partes hidrófobas son más resistentes en presencia de un tensioactivo. El ejemplo 6, relacionado

con una formulación de limpieza para uso doméstico, utiliza, como polímero asociativo, un poliacetal poliéter modificado, Aquaflow® XLS500, que es un polímero obtenido por la técnica de polimerización por precipitación.

5 La solicitud de patente GB 2 346 891 propone espesar las composiciones limpiadoras para la limpieza de superficies duras con policarboxilatos modificados hidrofóbicamente, tales como los productos comerciales Polygel® W30 de 3V UK Ltd y Rheovis CRX y CR de Allied Colloids.

10 Los polímeros más eficaces actualmente en las composiciones detergentes son, por lo tanto, policarboxilatos u homopolímeros de ácido acrílico reticulados obtenidos por polimerización por precipitación, como Carbopoi®, o los polímeros referidos como asociativos que tienen una parte principal hidrófila y partes hidrófobas como Acusol® 820 obtenidos por polimerización en emulsión. Sin embargo, se ha comprobado con el uso que estos polímeros son todavía sensibles a la presencia de tensioactivos en las composiciones detergentes.

15 También debe señalarse que los polímeros obtenidos por polimerización en emulsión inversa no se utilizan para espesar composiciones detergentes y los expertos en la materia de las composiciones detergentes consideran que son ineficaces como agentes espesantes en estas composiciones.

20 Por lo tanto, parece que existe una necesidad real de mejorar las composiciones detergentes existentes. El objetivo de la invención es proporcionar composiciones detergentes que presenten un comportamiento reológico que permita un uso fácil y que sean adecuadas para la incorporación de un amplio intervalo de tensioactivos, y que presenten una excelente resistencia a los tensioactivos. En este contexto, el solicitante ha desarrollado polímeros obtenidos por polimerización en emulsión inversa que presenten rendimiento de espesamiento mejorado, haciéndolos compatibles con su uso en composiciones detergentes. También se ha comprobado que estos polímeros presentan una mejor resistencia a los tensioactivos utilizados convencionalmente en composiciones detergentes.

25 El objeto de esta invención es, por lo tanto, proponer, para espesar composiciones detergentes líquidas, el uso de un polímero acrílico obtenido mediante la implementación de condiciones particulares en un procedimiento de polimerización en emulsión inversa, teniendo dicho polímero una buena eficacia de espesamiento y compatibilidad con su uso en composiciones detergentes. Además, tales polímeros son resistentes a los tensioactivos utilizados convencionalmente en tales composiciones detergentes.

30 La presente invención se refiere al uso, para la fabricación de una composición líquida acuosa detergente para uso doméstico o industrial, de un polímero ramificado o reticulado compuesto por la repetición de una o más unidades monoméricas, con al menos una de las unidades monoméricas que corresponde a un monómero que consta de un grupo acrílico y al menos 30 % molar de las unidades monoméricas que son portadoras de al menos una función ácida débil opcionalmente en forma neutralizada, obteniéndose dicho polímero:

35 por polimerización de una solución acuosa de uno o más monómeros en emulsión inversa de agua en aceite, al menos uno de los monómeros utilizados es un monómero acrílico y uno o más de los monómeros utilizados es un monómero portador de al menos una función ácida débil, el porcentaje molar de monómeros portadores de al menos una función ácida débil con respecto al conjunto de monómeros utilizados es al menos de 30 %, la fase acuosa que contiene al menos un monómero desempeña el papel de agente de ramificación, de modo que la polimerización conduce a un polímero ramificado o reticulado, caracterizado por que:

- 45 i) la polimerización se lleva a cabo con una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa perteneciente al intervalo que va de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa,
 ii) durante la polimerización, como máximo 20 % de las funciones ácidas presentes en los monómeros que poseen al menos una función ácida se encuentran en forma neutralizada;

50 la polimerización es seguida opcionalmente por una o más de las siguientes etapas:

- una dilución o una concentración de la emulsión obtenida,
- un aislamiento para obtener el polímero en forma de polvo,
- una neutralización al menos parcial de las funciones ácidas libres presentes en el polímero obtenido.

55 Dicho polímero definido por su procedimiento de obtención se nombra en la siguiente descripción como "polímero espesante", "polímero acrílico" o "polímero ramificado o reticulado".

60 La invención también tiene por objeto el uso de dicho polímero espesante, para espesar, una composición líquida acuosa detergente para uso doméstico o industrial. Preferentemente, para obtener el efecto espesante deseado, el polímero espesante incluye un porcentaje de funciones ácidas neutralizadas de 30 a 100 % con respecto a la totalidad de las funciones ácidas presentes en el polímero, obtenido por una etapa de neutralización al menos parcial de las funciones ácidas presentes en el polímero producido después de la polimerización, pero antes o después de la preparación de la composición.

65 La invención también se refiere a composiciones líquidas acuosas detergentes para uso doméstico o industrial que comprenden al menos uno de tales polímeros espesantes, la polimerización es seguida de una etapa de

neutralización al menos parcial de las funciones ácidas presentes realizada antes o después de la incorporación del polímero en la composición; y opcionalmente de una o más de las siguientes etapas, realizadas antes de la incorporación del polímero en la composición:

- 5
- una dilución o una concentración de la emulsión obtenida,
 - un aislamiento para obtener el polímero en forma de polvo.

10 El uso de estos polímeros más resistentes a los tensioactivos en la fabricación de composiciones detergentes permite de hecho reducir la disminución de la viscosidad debido a la presencia del tensioactivo o tensioactivos incorporados en la composición.

15 Dichas composiciones detergentes para uso doméstico o industrial se encontrarán en particular en forma de una solución, gel o dispersión, y en particular de una solución acuosa, un gel acuoso o una dispersión acuosa. Por composición (en particular solución gel o dispersión) acuosa, se entiende una composición que comprende una parte de agua, y en particular una parte de agua que representa al menos un 10 % en masa de la masa de la composición.

20 A modo de ejemplos, estas composiciones se refieren a composiciones adecuadas y destinadas a la limpieza de fibras textiles, tales como detergentes para el lavado a mano o en una lavadora; composiciones adecuadas y destinadas a la limpieza de superficies duras de cualquier naturaleza, como platos (ya sea para limpieza manual o en lavavajillas), suelos, ventanas, superficies de madera, de metal o de materiales compuestos, muebles, elementos de cocina, aseos; y productos de limpieza para uso universal. Las composiciones detergentes para uso doméstico o industrial de acuerdo con la invención no incluyen las composiciones destinadas a la limpieza de materiales queratínicos (piel, cabello, etc.) y por lo tanto no comprenden ni composiciones cosméticas, ni composiciones dermatológicas, ni composiciones farmacéuticas con un componente limpiador.

30 La invención también tiene por objeto el uso de una composición de acuerdo con la invención para la limpieza de fibras textiles, en particular para lavar ropa manualmente o en una lavadora, o para limpiar una superficie dura tal como platos, muebles, suelos, ventanas, madera o metales, en particular para limpiar platos a mano o en lavavajillas.

Tal uso comprende principalmente la aplicación de la composición sobre la superficie a limpiar, opcionalmente seguido de un enjuague con agua.

35 Los usos y composiciones según la invención presentan, preferentemente, una u otra de las siguientes características, o cualquier combinación de estas características, o incluso todas las siguientes características cuando no son excluyentes entre sí:

- 40
- durante la polimerización, a lo sumo 10 %, preferentemente a lo sumo 5 %, y preferentemente a lo sumo 2 %, de las funciones ácidas presentes en los monómeros que poseen al menos una función ácida se encuentran en forma neutralizada; según un modo de realización particular, todas las funciones ácidas presentes en los monómeros se encuentran en forma de ácido libre, durante la polimerización;
 - la polimerización se lleva a cabo con una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa perteneciente al intervalo que va de 1,7 a 3,3 mmol por gramo de solución acuosa;
 - 45 - el polímero incluye un porcentaje molar de unidades monoméricas portadoras de una o más funciones ácidas débiles, con respecto al conjunto de las unidades monoméricas portadoras de una función ácida, de al menos 50 %, preferentemente de al menos 70 %, más preferentemente de al menos 80 %,
 - todos los monómeros utilizados para la preparación del polímero son monómeros que poseen al menos una insaturación etilénica;
 - 50 - la o las unidades monoméricas portadoras de al menos una función ácida débil, en forma libre, se elige(n) entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido málico y ácido fumárico, resulta preferente el ácido acrílico;
 - el polímero es un copolímero que incluye al menos una unidad monomérica neutra seleccionada entre acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-vinilmetrietilacetamida, N-vinilformamida, acetato de vinilo, diacetonaacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil] propenamida, acrilato de (2-hidroxietilo), acrilato de (2,3-dihidroxipropilo), metacrilato de metilo, metacrilato de (2-hidroxietilo), metacrilato de (2,3-dihidroxipropilo) y vinilpirrolidona,
 - 55 - o todas las unidades monoméricas portadoras de al menos una función ácida presentes en el polímero son unidades monoméricas portadoras de una o más funciones ácidas débiles, en particular, el polímero presente en la composición es un copolímero de ácido acrílico/acrilamida con 30 a 100 % de las funciones del ácido acrílico en forma neutralizada; o el polímero es un copolímero que incluye al menos una unidad monomérica portadora de una o más funciones de ácido fuerte, preferentemente, el porcentaje molar de unidades monoméricas portadoras de una o más funciones de ácido fuerte con respecto al conjunto de las unidades monoméricas es inferior a 50 %, y preferentemente inferior a 30 %, por ejemplo, la unidad o unidades monoméricas portadoras de una o más funciones de ácido fuerte, en forma libre, se seleccionan entre los ácidos acrilamidoalquilsulfónicos tales como el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, en particular, el polímero presente en la composición
 - 60
 - 65

es un copolímero ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico/ácido acrílico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico/ácido acrílico/acrilamida, con 30 a 100 % de las funciones ácidas presentes sobre el polímero que se encuentran en forma neutralizada;

- 5 - el agente de ramificación se selecciona entre metilbisacrilamida (MBA) etilenglicol diacrilato, polietilenglicol dimetacrilato, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxietilacrilato, viniloximetilacrilato, trietilamina, formaldehído, glioxal, glicidiléteres como etilenglicol glicol, diglicidiléter, epoxis y sus mezclas; preferentemente, la cantidad de agente de ramificación está comprendida entre 5 y 10.000 ppm en masa con respecto a la masa total de monómeros, y preferentemente entre 100 y 5.000 ppm;
- 10 - la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de un agente emulsionante de agua en aceite;
- la polimerización se lleva a cabo con un agente de transferencia, por ejemplo, seleccionado entre metanol, alcohol isopropílico, hipofosfito de sodio, 2-mercaptoetanol, metilsulfonato de sodio y sus mezclas; preferentemente, la cantidad de agente de transferencia está comprendida entre 0 y 5.000 ppm en masa con respecto a la masa total de monómeros, y preferentemente entre 10 y 2.500 ppm;
- 15 - el polímero ramificado o reticulado utilizado en la composición presenta una viscosidad, con 0,16 % en masa en agua desmineralizada cuyo pH se ajusta a 7 +/- 0,1 con hidróxido de sodio, medida a 25 °C con un aparato de Brookfield de tipo RVT (velocidad de rotación 20 rpm), perteneciente al intervalo que va de 2.000 mPa.s a 100.000 mPa.s, en particular al intervalo que va de 3.000 mPa.s a 50.000 mPa.s; el procedimiento de medición de la viscosidad de la solución acuosa del polímero con 0,16 % en masa es el siguiente: se introducen 250 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de 400 ml y luego, con agitación mecánica (con tres álabes - 500 rpm), se agrega gradualmente con agitación la cantidad de polímero deseada para obtener una solución que contiene 0,16 % en masa de polímero acrílico, preferentemente, el polímero añadido se encuentra en la forma (emulsión inversa, polvo seco, solución en agua, etc.) bajo la cual se utiliza para la preparación de la composición detergente; acto seguido se ajusta el pH a 7 +/- 0,1 con hidróxido de sodio; con este pH, el 100 % de las funciones ácidas presentes en el polímero se neutralizan; la solución se deja agitando durante 15 minutos y luego durante 5 minutos en reposo; luego se mide la viscosidad utilizando un viscosímetro Brookfield del tipo RVT (velocidad de rotación 20 revoluciones por minuto). El polímero ramificado o reticulado presente en la composición permite así espesar la composición hasta una cierta viscosidad, medida a 25 °C con un aparato Brookfield, que pertenece al intervalo que va de 100 mPa.s a 100.000 mPa.s, especialmente al intervalo que va de 100 mPa.s a 50.000 mPa.s; en particular, las composiciones según la invención tendrán una viscosidad perteneciente al intervalo que va de 500 mPa.s a 30.000 mPa.s;
- 20 - la composición comprende de 0,01 % a 10% en masa de polímero acrílico ramificado o reticulado, con respecto al masa total de la composición, y preferentemente de 0,1 a 5 % en masa de polímero ramificado o reticulado;
- la composición comprende uno o más tensioactivos, seleccionados preferentemente entre tensioactivos limpiadores aniónicos y no iónicos;
- 25 - la composición comprende de 0,1 % a 50 % en masa de tensioactivo(s), preferentemente seleccionado(s) entre tensioactivos limpiadores aniónicos y no iónicos, con respecto a la masa total de la composición, y más preferentemente de 1 % a 30 % en masa de tensioactivo(s), preferentemente seleccionado(s) entre tensioactivos limpiadores aniónicos y no iónicos, en particular seleccionados entre aquellos definidos en la siguiente descripción;
- 30 - la composición comprende al menos un aditivo seleccionado entre: adyuvantes de la detergencia, también denominados "mejoradores", agentes antiincrustantes, agentes anti-redeposición, agentes de blanqueamiento, agentes de fluorescencia, agentes supresores de espuma, enzimas, agentes quelantes, agentes neutralizantes y agentes de ajuste del pH;
- 35 - la composición comprende al menos un agente tensioactivo limpiador y al menos un adyuvante de la detergencia como se define en la siguiente descripción y, preferentemente, al menos otro aditivo seleccionado entre: agentes antiincrustantes, agentes anti-redeposición, agentes de blanqueamiento, agentes de fluorescencia, agentes supresores de espuma, enzimas, agentes quelantes, agentes neutralizantes y agentes de ajuste del pH, en particular seleccionados entre los definidos en la siguiente descripción.

50 Los polímeros espesantes utilizados en el contexto de la invención y su procedimiento de producción se describirán en primer lugar.

Los polímeros utilizados en el contexto de la invención están compuestos por la repetición de una o más unidades monoméricas, con al menos una de las unidades monoméricas que corresponde a un monómero que incluye un grupo acrílico. En otras palabras, corresponden a homopolímeros obtenidos por polimerización de un monómero que incluye un grupo acrílico o a copolímeros obtenidos por copolimerización de una mezcla de monómeros, al menos uno de los cuales comprende un grupo acrílico. En aras de la simplicidad, en la siguiente descripción, dichos polímeros podrán denominarse simplemente como polímeros acrílicos.

60 Para cumplir de manera eficaz con su papel como espesante, los polímeros utilizados en el contexto de la invención son hidrosolubles o hidrohinchables. Los monómeros utilizados para la preparación de estos polímeros y, en particular, la tasa de monómeros hidrófilos será seleccionados para obtener tales propiedades.

65 Por polímero hidrosoluble, se entiende un polímero que, puesto en una solución por una agitación en agua a una temperatura de 25 °C a una concentración de 50 g/l, da una solución exenta de partículas insolubles.

Por polímero hidrohinchable, se entiende un polímero que, puesto en una solución en agua a una temperatura de 25 °C, hincha y espesa la solución.

5 Los polímeros utilizados en el contexto de la invención son ramificados o reticulados. Por polímeros ramificados, se entiende, de una manera convencional, polímeros no lineales que poseen cadenas laterales. Los polímeros ramificados incluyen específicamente polímeros en forma de estrella (*star*) y en forma de peine (*comb*). Por polímero reticulado, se entiende, de manera convencional, un polímero no lineal que se presenta en forma de una red tridimensional insoluble en agua, pero hinchable en agua.

10 La reticulación se obtiene aplicando un agente de ramificación durante la polimerización que se integra en la fase acuosa. Dicho agente de ramificación corresponde a un monómero que incluye dos o más insaturaciones etilénicas y, por ejemplo, se selecciona entre metilénbisacrilamida (MBA), etilenglicol di-acrilato, polietilenglicol dimetacrilato, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxietilacrilato, viniloximetacrilato, trialilamina, formaldehído, glioxal, glicidiléteres como etilenglicol diglicidiléter, epoxis y sus mezclas.

15 Cabe señalar que, en el contexto de la invención, la concentración total de monómeros dada en relación con el procedimiento de polimerización incluye los monómeros que desempeñan el papel de agente de ramificación.

20 En el contexto de la invención, el solicitante ha estado interesado en el uso de polímeros acrílicos correspondientes u obtenidos a partir de una emulsión inversa de polímeros preparada por polimerización en emulsión inversa de agua en aceite con el uso de un porcentaje molar elevado de monómeros portadores de una o más funciones ácidas débiles con respecto al conjunto de monómeros utilizados y, en particular, que incluyen al menos 30 % molar de monómeros portadores de al menos una función ácida débil. Con tal tasa de monómeros portadores de una función ácida débil, los inventores han puesto de manifiesto que las propiedades del polímero obtenido eran realmente dependientes, por una parte, de la tasa de neutralización de las funciones ácidas de los monómeros utilizados durante la polimerización y, por otra parte, de la concentración total de los monómeros en la fase acuosa. De manera original con respecto a los enfoques propuestos en la técnica anterior que recomiendan llevar a cabo la polimerización con una tasa importante de neutralización de las funciones ácidas, el solicitante, dentro del alcance de la invención, se ha dirigido hacia un procedimiento de polimerización en emulsión inversa de polímeros que presentan una baja tasa de neutralización y, en particular, una tasa de neutralización de las funciones ácidas presentes de a lo sumo 20 %.

35 En el contexto de la invención, el solicitante propone utilizar dicho polímero, obtenido por polimerización de una solución acuosa de monómeros en emulsión inversa de agua en aceite, en el que la polimerización se lleva a cabo con una concentración de la totalidad de los monómeros que pertenecen al intervalo que va de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa. Además, el solicitante ha demostrado que dicho intervalo de concentraciones, a diferencia de las concentraciones más importantes utilizadas específicamente en la técnica anterior, era compatible con la obtención de un polímero con una tasa baja de neutralización de las funciones ácidas débiles presentes y permitió superar los problemas de estabilidad encontrados en la técnica anterior.

40 En el contexto de la invención, el polímero utilizado se obtiene implementando un procedimiento de preparación de un polímero por polimerización de una solución acuosa de uno o más monómeros en emulsión inversa de agua en aceite, en el que uno o más monómeros utilizados incluyen al menos una función ácida, siendo el porcentaje molar de los monómeros portadores de al menos una función ácida débil con respecto al conjunto de los monómeros utilizados al menos 30 %, caracterizado por que:

45 i) la polimerización se lleva a cabo con una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa que pertenece al intervalo que va de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa,
ii) durante la polimerización, a lo sumo el 20 % de las funciones ácidas presentes en los monómeros utilizados que poseen al menos una función ácida se encuentran en forma neutralizada.

50 En particular, durante la polimerización, a lo sumo 10 %, preferentemente a lo sumo 5 %, y preferentemente a lo sumo 2 %, de las funciones ácidas presentes en los monómeros utilizados que poseen al menos una función ácida se encuentran en forma neutralizada, lo que permite obtener propiedades espesantes aún más ventajosas. Según un modo de realización particular, el 100 % de las funciones ácidas presentes en los monómeros utilizados se encuentran en forma de ácido libre, durante la polimerización.

55 En el contexto de la invención, óptimamente, la polimerización se lleva a cabo con una concentración total de monómeros presentes en la solución acuosa que pertenece al intervalo que va de 1,7 a 3,3 mmol por gramo de solución acuosa. En el contexto de la invención, las concentraciones de monómeros se dan con respecto a la masa total de la solución acuosa (también llamada fase acuosa), es decir, la masa de monómeros comprendida.

En particular, es posible por lo tanto llevar a cabo la polimerización con las siguientes combinaciones:

65 - una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa perteneciente al intervalo que va de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa, con a lo sumo 20 %, ventajosamente a lo sumo 10 %,

preferentemente a lo sumo 5 % y preferentemente a lo sumo 2 % o incluso 0 % de las funciones ácidas presentes en los monómeros que poseen al menos una función ácida que se encuentran en forma neutralizada, - una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa perteneciente al intervalo que va de 1,7 mmol a 3,3 mmol por gramo de solución acuosa, con a lo sumo 20 %, de manera ventajosa a lo sumo 10 %, preferentemente a lo sumo 5 %, y preferentemente a lo sumo 2 % o incluso 0 % de las funciones ácidas presentes en los monómeros que poseen al menos una función ácida que se encuentran en forma neutralizada.

El porcentaje molar de monómeros portadores de al menos una función ácida débil con respecto al conjunto de monómeros utilizados es preferentemente al menos de 50 %, preferentemente de al menos 70 %, lo más preferentemente de al menos 80 %. Tales porcentajes molares pueden utilizarse con cualquiera de las combinaciones de concentración de monómeros/tasa de neutralización mencionadas anteriormente.

En el contexto de la invención, la polimerización se llevará a cabo preferentemente con monómeros que poseen al menos una insaturación etilénica.

Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo con un solo monómero portador de al menos una función ácida débil, cuyo porcentaje molar en relación con el conjunto de monómeros utilizados es al menos de 30 %, que en forma libre se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico y ácido fumárico. El monómero portador de al menos una función ácida débil es más preferentemente ácido acrílico en forma libre o con una tasa de neutralización según la invención. También es posible utilizar varios monómeros portadores de al menos una función ácida débil, especialmente seleccionados entre los enumerados anteriormente, cuyo porcentaje molar total con respecto al conjunto de los monómeros utilizados es al menos de 30 %. Preferentemente, uno de estos monómeros es ácido acrílico en forma libre o con una tasa de neutralización según la invención.

La polimerización se puede llevar a cabo con al menos un monómero portador de al menos una función ácida fuerte. En este caso, la polimerización se lleva a cabo preferentemente con una concentración de monómeros portadores de al menos una función de ácido fuerte con respecto al conjunto de monómeros utilizados de menos de 50 %, y preferentemente de menos de 30 %. La polimerización se puede llevar a cabo, por ejemplo, con un monómero portador de al menos una función de ácido fuerte que, en forma libre, se selecciona entre ácidos acrilamidoalquilsulfónicos, tales como ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (ATBS). En este caso, la polimerización se puede llevar a cabo, por ejemplo, con una combinación de ácido acrílico/ATBS o ácido acrílico/ATBS/acrilamida, los monómeros ácidos pueden encontrarse en forma libre o con una tasa de neutralización según la invención.

En el contexto de la invención, se ha comprobado que mediante la selección de una concentración de monómeros pertenecientes al intervalo que va de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa para llevar a cabo la reacción de polimerización en emulsión inversa, fue posible preparar emulsiones inversas de polímeros portadores de una función ácida con una baja tasa de neutralización, o incluso sin neutralización, que son estables, es decir, sin la observación de un fenómeno rápido de precipitación. Además, se ha demostrado que este intervalo de concentraciones, a diferencia de las concentraciones más altas utilizadas especialmente en la técnica anterior, asociado con una baja neutralización de las funciones ácidas presentes, permitió obtener polímeros que proporcionan una eficacia de espesamiento, después de una etapa de neutralización al menos parcial, superior a los polímeros de la técnica anterior obtenidos por polimerización en emulsión inversa. Es más, se ha puesto de relieve que estos polímeros son más resistentes a los tensioactivos y que su uso en la fabricación de composiciones detergentes permite reducir la caída de la viscosidad debido a la presencia de tensioactivo(s). Su eficacia de espesamiento es muy satisfactoria, a diferencia de los polímeros obtenidos por polimerización en emulsión inversa que aplica otras condiciones de concentración de monómeros y/o de neutralización de funciones ácidas. Además, se ha puesto de relieve que estos polímeros eran más resistentes a los tensioactivos que los polímeros obtenidos por polimerización por precipitación o polimerización en emulsión utilizados en la técnica anterior y que su uso en la fabricación de composiciones detergentes es compatible con el uso de un gran intervalo de tensioactivos.

Por "monómero portador de al menos una función ácida", se entiende un monómero portador de una o más funciones ácidas libres o neutralizadas (es decir, salificado por la acción de una base). El término "función ácida", sin mayor precisión, designa por ende las funciones ácidas en forma libre y en forma neutralizada. Cuando un monómero incluye más de una función ácida, es posible tener solo una parte de las funciones ácidas en forma neutralizada. La(s) función(es) ácida(s) presente(s) puede(n) ser una función ácida débil o ácida fuerte. En general, el monómero utilizado en el contexto de la invención contendrá solo funciones ácidas débiles o funciones ácidas fuertes, y lo más frecuente es que se utilicen monómeros portadores de una sola función ácida. Las mismas definiciones y preferencias se aplican a las unidades monoméricas presentes en el polímero obtenido.

A modo de ejemplo de un monómero portador de al menos una función ácida débil en forma libre, del tipo -COOH, se puede mencionar el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido itacónico, el ácido crotónico, todos los cuales constan de una sola función ácida débil, y el ácido maleico y el ácido fumárico constan, a su vez, de dos funciones ácidas débiles.

A modo de ejemplo de un monómero portador de una función ácida fuerte en forma libre, se pueden mencionar los monómeros portadores de una función de ácido fosfónico o ácido sulfónico, tales como ácidos acrilamidoalquilsulfónicos, tal como ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

5 En su forma neutralizada, las funciones ácidas se encuentran en forma aniónica con un contraión o catión dependiente de la base utilizada para la neutralización, por ejemplo del tipo Na^+ cuando se utiliza sosa o incluso NH_4^+ cuando se utiliza amoníaco. De manera convencional, el control del número de funciones ácidas en forma neutralizada se asegura mediante la elección del pH de la solución acuosa de monómeros que se ajustará en función del pKa de las funciones ácidas presentes.

10 La polimerización puede involucrar un solo tipo de monómero, luego seleccionado entre los monómeros portadores de al menos una función ácida débil o diferentes tipos de monómeros, al menos uno de los cuales es portador de al menos una función ácida débil, con una proporción de funciones ácidas presentes en los monómeros utilizados, y por lo tanto en el copolímero obtenido, en una forma neutralizada que es inferior o igual a 20 %. En particular, además de la unidad o unidades monoméricas portadoras de al menos una función ácida débil descritas anteriormente, el polímero obtenido puede contener otras unidades monoméricas tales como unidades monoméricas portadoras de al menos una función ácida fuerte, unidades monoméricas neutras (o no iónicas), unidades monoméricas catiónicas y/o unidades monoméricas de carácter hidrófobo. En cualquier caso, las condiciones de formación de la fase acuosa y de la polimerización son tales que las funciones ácidas de los monómeros involucrados permanecen predominantemente en forma libre, y no se neutralizan mediante la formación de una forma salificada, o se neutralizan débilmente con una tasa de neutralización limitada inferior o igual a 20 %. Cuando se produce una neutralización inferior o igual a 20 %, generalmente se realiza en la fase acuosa, agregando una cantidad de base apropiada. Se puede utilizar una base como sosa o amoníaco.

25 En particular, la reacción de polimerización se puede llevar a cabo con al menos un monómero neutro seleccionado entre acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-vinilmetilacetamida, N-vinilformamida, acetato de vinilo, diacetonaacrilamida, N-isopropil acrilamida, N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil] propenamida, acrilato de (2-hidroxi)etilo, acrilato de (2,3-dihidroxipropilo), metacrilato de metilo, metacrilato de (2-hidroxi)etilo, metacrilato de (2,3-dihidroxipropilo), vinipirrolidona, u otros ésteres acrílicos u otros ésteres etilénicamente insaturados. Por ejemplo, la polimerización se puede llevar a cabo con un 30 a 99 % molar de al menos un monómero que posee una o más funciones ácidas débiles y de 1 a 70 % molar de al menos un monómero neutro. La polimerización, por ejemplo, puede llevarse a cabo con una combinación de ácido acrílico/acrilamida; el ácido acrílico se encuentra en forma neutra o con una tasa de neutralización según la invención.

35 También es posible llevar a cabo una copolimerización con al menos un monómero catiónico. A modo de ejemplo de monómeros canónicos, se pueden mencionar sales de dialildialquilamonio como cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC); sales acidificadas o cuaternizadas de acrilatos y metacrilatos de dialquilaminoalquilo, en particular de acrilato de dialquilaminoetilo (ADAME) y metacrilato de dialquilaminoetilo (MADAME); sales acidificadas o cuaternizadas de dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas, como por ejemplo cloruro de metacrilamido-propiltrimetilamonio (MAPTAQ), cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio (APTAC) y productos de Mannich como dialquilaminometilacrilamidas cuaternizadas.

45 Las sales acidificadas se obtienen por los medios conocidos por los expertos en la materia, y en particular por protonación. Las sales cuaternizadas también se obtienen por medios conocidos por los expertos en la materia, en particular por reacción con cloruro de bencilo, cloruro de metilo (MeCl), cloruros de arilo, alquilo o dimetilsulfato.

También es posible llevar a cabo una copolimerización con al menos un monómero con carácter hidrófobo. A modo de ejemplo de monómeros con carácter hidrófobo, se puede mencionar el ácido undecanoico acrilamida, el ácido undodecilmetilacrilamida, los derivados del ácido acrílico, como alquilos acrilatos o metacrilatos como, por ejemplo, metacrilato de behenilo 25 etoxilado. En este caso, el porcentaje molar de monómeros con carácter hidrófobo con respecto al conjunto de monómeros utilizados es, preferentemente, de menos de 10 % y generalmente comprendido entre 0,001 % y 7 %. Los copolímeros obtenidos con tales monómeros con carácter hidrófobo, dan copolímeros asociativos.

55 Según una primera variante del procedimiento según la invención, todos los monómeros portadores de al menos una función ácida utilizados para llevar a cabo la polimerización son monómeros portadores de al menos una función ácida débil.

60 Según una segunda variante del procedimiento según la invención, la polimerización se lleva a cabo con al menos un monómero portador de al menos una función de ácido fuerte, y además de al menos un monómero portador de al menos una función ácida débil. En este caso, el porcentaje molar de monómeros portadores de al menos una función ácida fuerte en relación con el conjunto de monómeros utilizados es preferentemente de menos de 50 %, muy preferentemente de menos de 30 %.

65 Los copolímeros obtenidos según el procedimiento de la invención pueden formarse en particular a partir de una combinación de al menos una unidad monomérica portadora de al menos una función ácida débil y de al menos una

unidad monomérica portadora de al menos una función ácida fuerte. y en particular correspondiente a un copolímero de ácido acrílico/ATBS, estando estos monómeros ácidos en forma neutra o con una tasa de neutralización según la invención; una combinación de al menos una unidad monomérica portadora de al menos una función ácida débil con al menos una unidad monomérica neutra y, opcionalmente, al menos una unidad monomérica portadora de al menos una función ácida fuerte, y en particular correspondiente a un copolímero de ácido acrílico/acrilamida o a un copolímero de ácido acrílico/ATBS/acrilamida, estando el ácido acrílico y el ATBS en forma neutra o con una tasa de neutralización según la invención; una combinación de al menos una unidad monomérica portadora de al menos una función ácida débil con al menos una unidad monomérica catiónica y opcionalmente al menos una unidad monomérica portadora de al menos una función ácida fuerte; o una combinación de al menos una unidad monomérica portadora de al menos una función ácida débil con al menos una unidad monomérica neutra y al menos un monómero catiónico y opcionalmente al menos una unidad monomérica portadora de al menos una función ácida fuerte.

En el procedimiento de polimerización en emulsión inversa utilizado en el contexto de la invención, los monómeros se ponen en solución acuosa. Esta solución acuosa corresponde a la fase acuosa de la emulsión inversa. En el contexto de la invención, en la solución acuosa utilizada para la polimerización, a lo sumo un 20 % de las funciones ácidas presentes en los monómeros que poseen al menos una función ácida se encuentran en forma neutralizada.

Es posible utilizar un agente de transferencia, también conocido como agente limitador de cadena. El uso de un agente de transferencia es particularmente ventajoso para controlar el peso molecular del polímero obtenido. A modo de ejemplo de agente de transferencia, se puede mencionar metanol, isopropanol, hipofosfito de sodio, 2-mercaptoetanol, metilsulfonato de sodio y sus mezclas. El experto en la materia ajustará, de manera conocida, las cantidades de agente de ramificación y opcionalmente de agente de transferencia, en función de si desea obtener un polímero ramificado o reticulado y la viscosidad deseada.

De manera más detallada, el procedimiento utilizado en el contexto de la invención comprende las siguientes etapas:

- a) disponer de una solución acuosa del monómero o monómeros seleccionados, referida como fase acuosa,
- b) emulsionar dicha solución acuosa en una fase no miscible con agua, referida como fase oleosa,
- c) llevar a cabo la reacción de polimerización.

Por supuesto, la solución acuosa de la etapa a) presenta una concentración total de monómeros, un porcentaje molar de monómeros portadores de al menos una función ácida débil en relación con el conjunto de monómeros utilizados y una tasa de neutralización de las funciones ácidas presentes en los monómeros que poseen al menos una función ácida según el procedimiento descrito en el contexto de la invención.

De una manera convencional, la etapa b) de emulsificación de la fase acuosa en la fase oleosa se llevará a cabo preferentemente añadiendo la fase acuosa a la fase oleosa mantenida con agitación.

En general, la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de un agente emulsionante de agua en aceite. Este último se introduce con mayor frecuencia en la fase oleosa en la que se emulsiona la solución acuosa. Por agente emulsionante del tipo agua en aceite (A/A), se entiende un agente emulsionante que posee un valor HLB suficientemente bajo como para proporcionar emulsiones de agua en aceite, y en particular un valor HLB inferior a 10.

El valor de HLB se calcula según la siguiente relación:

$$\text{HLB} = (\% \text{ en peso de la parte hidrófila})/5$$

El porcentaje en peso de la parte hidrófila es la relación entre el peso molecular de la parte hidrófila y el peso molecular total de la molécula.

A modo de ejemplo de dichos agentes emulsionantes de agua en aceite, se pueden mencionar los polímeros tensoactivos, tales como los poliésteres con un peso molecular comprendido entre 1.000 y 3.000 g/ml, producidos por la condensación entre un ácido poli(isobutenil)succínico o su anhídrido y un polietilenglicol, copolímeros de bloque de peso molecular comprendido entre 2.500 y 3.500 g/mol, por ejemplo los comercializados con los nombres HYPERMER®, extractos de sorbitán, como monooleato de sorbitán, isoestearato de sorbitán o sesquioleato de sorbitán, ciertos ésteres de sorbitán polietoxilados, como monooleato de sorbitán pentaetoxilado o isostearato de sorbitán pentaetoxilado, o alcohol oleocetílico dietoxilado, acrilato de lauril tetraetoxilado.

En el procedimiento de polimerización en emulsión inversa, la solución acuosa contiene el o los monómeros y, opcionalmente el agente de ramificación y el agente de transferencia. También puede contener agentes complejantes como etilendiamina o ácido etilendiaminatetraacético.

La mayoría de las veces, la reacción de polimerización de la etapa c) se inicia mediante la introducción en la emulsión formada en la etapa b) de un iniciador de radicales libres. A modo de ejemplo de un agente iniciador de

radicales libres, se puede mencionar los pares de oxidante-reductor con, entre los oxidantes, hidroperóxido de cumeno o butilhidroxiperóxido terciario, y entre los reductores, los persulfatos tales como metabisulfito de sodio y la sal de Mohr. También se pueden utilizar compuestos azoicos tales como 2,2'-azobis (isobutironitrilo) y clorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano).

5 Habitualmente, la polimerización se lleva a cabo de manera general de forma isotérmica, adiabática o a temperatura controlada. Esto quiere decir que la temperatura se mantiene constante generalmente entre 10 y 50 °C (isotérmica), o se permite que la temperatura aumente naturalmente (adiabática) y en este caso la reacción generalmente comienza a una temperatura inferior a 10 °C y la temperatura final generalmente es superior a 50 °C, o finalmente, el
10 aumento de temperatura se controla para que tenga una curva de temperatura entre la de la isotérmica y la de la adiabática.

Es posible introducir al final de la reacción de polimerización uno o más agentes emulsionantes en aceite en agua, preferentemente a una temperatura inferior a 50 °C.

15 Por agente emulsionante del tipo aceite en agua (A/A), se entiende un agente emulsionante que posee un valor HLB suficientemente elevado como para proporcionar emulsiones de aceite en agua y, en particular, un valor HLB superior a 10. A modo de ejemplo de tales agentes emulsionantes de aceite en agua, se puede mencionar ésteres de sorbitán etoxilados como oleato de sorbitán etoxilado con 20 equivalentes de óxido de etileno (EO 20), laurato de
20 sorbitán polietoxilado con 20 moles de óxido de etileno, aceite de ricino polietoxilado con 40 moles de óxido de etileno, alcohol oleodécilico decaetoxilado, alcohol laurílico heptaetoxilado o monoestearato de sorbitán polietoxilado con 20 moles de óxido de etileno.

Las cantidades de agente(s) emulsionante(s) introducidas son tales que la emulsión inversa del polímero obtenido generalmente contendrá de 1 % a 10 % en masa, y preferentemente de 2,5 % a 9 % en masa, agentes emulsionantes del tipo agua en aceite (A/A) y, opcionalmente, de 2 % a 10 % en masa, y preferentemente de 2,5 % a 6 % en masa de emulsionantes del tipo aceite en agua (A/A).

En general, la relación másica de la fase acuosa a la fase oleosa es de 50/50 a 90/10.

30 La fase oleosa utilizada en el procedimiento de polimerización en emulsión inversa puede estar compuesta, por ejemplo, de un aceite mineral, en particular un aceite comercial, que contiene hidrocarburos saturados de tipo parafínico, isoparafínico, cicloparafínico, naftálico que presenta a temperatura ambiente (22 °C), una densidad entre 0,7 y 0,9; un aceite vegetal; un aceite sintético tal como polideceno hidrogenado o poliisobuteno hidrogenado; un
35 éster tal como octil estearato o butil oleato; un aceite vegetal como escualano de origen vegetal; o una mezcla de varios de estos aceites.

Al final de la reacción de polimerización, también es posible que la emulsión obtenida esté diluida o concentrada. En particular, es posible concentrar por destilación, la emulsión obtenida o secarla completamente, para obtener un polvo. Dicha concentración o secado se realizará con o sin introducción previa de agente emulsionante del tipo
40 aceite en agua (A/A).

Las emulsiones inversas así obtenidas pueden concentrarse, por ejemplo, por destilación. En este caso, se obtienen emulsiones inversas, cuya concentración de polímero puede estar comprendida entre 30 y 75 % en masa, preferentemente entre 40 y 65 % en masa.

Los polímeros obtenidos a partir de las emulsiones inversas que se someten posteriormente a una etapa de aislamiento pueden encontrarse en forma de un polvo. Dicha etapa de aislamiento puede elegirse, por ejemplo, entre las técnicas de precipitación, destilación azeotrópica y secado atomización y por pulverización.

50 De hecho, en el contexto de la invención, es posible concentrar o aislar el polímero en forma de una emulsión inversa obtenido directamente a la salida del procedimiento de polimerización en emulsión inversa, sin perder las propiedades ventajosas de los polímeros obtenidos. En particular, existen numerosos procedimientos de obtención de polvo a partir de emulsiones inversas de polímeros que consisten en aislar la materia activa de los otros
55 constituyentes de la emulsión, como por ejemplo;

- la precipitación en un medio no solvente tal como acetona, metanol o cualquier otro disolvente polar en el que el polímero no sea soluble. Una simple filtración permite aislar la partícula de polímero.
- La destilación azeotrópica en presencia de un agente aglomerante y de un polímero estabilizante hace posible
60 que se formen aglomerados que se aíslan fácilmente por filtración antes de proceder al secado de la partícula.
- El "*spray-drying*" o secado por atomización consiste en crear una nube de finas gotas de emulsiones en una corriente de aire caliente durante un periodo de tiempo controlado.

Los polímeros obtenidos después de tales etapas conservan sus propiedades ventajosas, en términos de capacidad de espesamiento y en términos de resistencia a los tensioactivos.

Sin una etapa de neutralización adicional, en los polímeros obtenidos después del procedimiento de polimerización en emulsión inversa o después de una etapa de secado o de concentración, a lo sumo un 20 % de las funciones ácidas presentes se encuentran en forma neutralizada, preferentemente a lo sumo un 10 %, incluso más preferentemente a lo sumo un 5 %, y lo más preferentemente a lo sumo un 2 %. Esta baja tasa de neutralización de las funciones ácidas presentes ofrece al formulador una gran flexibilidad, permitiéndole ajustar las propiedades del polímero y, por lo tanto, el efecto espesante deseado, ajustando la tasa de neutralización. Dicho enfoque también permite al formulador elegir la naturaleza del agente neutralizante utilizado, compatible con el uso específico.

Para obtener el efecto espesante deseado, la polimerización es seguida más a menudo por una etapa de neutralización, también conocida como etapa de post-neutralización, de al menos una parte, o incluso la totalidad, de las funciones ácidas libres presentes en el polímero. En el caso de que una etapa de neutralización al menos parcial de las funciones ácidas libres presentes en el polímero obtenido se lleve a cabo después de la reacción de polimerización, esto conduce, preferentemente, a un porcentaje de neutralización con respecto a la totalidad de las funciones ácidas presentes en el polímero de 30 a 100 %.

Tal etapa de post-neutralización puede llevarse a cabo de diferentes maneras:

- la post-neutralización puede llevarse a cabo en una emulsión inversa obtenida después del procedimiento de polimerización en emulsión inversa. Este es generalmente el caso cuando el propio fabricante neutraliza el polímero en forma de una emulsión inversa.
- La post-neutralización se puede llevar a cabo en una solución acuosa obtenida después de la inversión de la emulsión inversa en agua. Generalmente, este es el caso cuando el formulador aplica la emulsión inversa, o el polvo resultante, en una solución acuosa, llamada solución madre, antes de agregar esta última en la composición a espesar. Entonces es libre de ajustar la concentración de polímero de la solución, la tasa de neutralización y la naturaleza de los agentes neutralizantes.
- La post-neutralización también se puede llevar a cabo sobre la composición en la que se ha incorporado la emulsión inversa o el polvo resultante. De la misma manera que en el caso anterior, el usuario tiene la libertad de ajustar la tasa de neutralización y la naturaleza de los agentes neutralizantes.

La neutralización se efectúa gracias a una base, de manera similar a la neutralización de monómeros descrita anteriormente en el contexto del procedimiento de polimerización, cuya naturaleza y cantidades son seleccionadas por los expertos en la materia.

Estos polímeros, neutralizados de este modo, ofrecen propiedades espesantes y de resistencia a los tensioactivos mucho mejores, todas las condiciones son iguales, en comparación con los polímeros obtenidos por polimerización en emulsión inversa que no cumplen con las condiciones de concentración y neutralización de los monómeros como se define en el procedimiento según la invención. Particularmente después de la neutralización, los polímeros ofrecen propiedades ventajosas con respecto a los polímeros constituidos de los mismos monómeros, pero preparados por polimerización en emulsión inversa directamente a tasas de neutralización superior y/o a una concentración total de monómeros diferente.

Ventajosamente, los polímeros utilizados en el contexto de la invención permiten después de la completa neutralización de las funciones ácidas libres presentes, o de al menos una mayor neutralización, espesar de manera mucho más eficaz los medios acuosos presentes en composiciones detergentes.

Ahora se detallarán las composiciones detergentes según la invención y su procedimiento de preparación, en particular la incorporación de los polímeros descritos anteriormente.

La fabricación de composiciones detergentes es ampliamente conocida por los expertos en la materia. Generalmente consiste en agregar sucesivamente uno o más tensioactivos limpiadores y otros ingredientes como aditivos en una solución acuosa.

La adición del polímero acrílico espesante descrito anteriormente se puede realizar en cualquier etapa de la fabricación de la composición detergente. La composición detergente comprende preferentemente de 0,01 % a 10 % en masa de polímero acrílico espesante, y más preferentemente de 0,1 a 5 % en masa, estos porcentajes se dan en relación con la masa total de la composición.

La etapa de neutralización que conduce a un porcentaje de funciones ácidas neutralizadas de 30 a 100 % con respecto a la totalidad de las funciones ácidas presentes en el polímero puede realizarse antes o después de la incorporación del polímero en la composición.

Además, las propiedades ventajosas del polímero obtenido por polimerización en emulsión inversa según el procedimiento descrito anteriormente conservan sus propiedades ventajosas, ya sea en forma de una emulsión inversa más o menos concentrada, un polvo o una solución acuosa. En consecuencia, el polímero espesante según la invención puede introducirse en la composición detergente, en forma de una emulsión inversa, un polvo o en forma solubilizada, por ejemplo en agua o un disolvente orgánico, o como una dispersión acuosa u orgánica. En

5 general, es una forma solubilizada del polímero en agua que se introduce en la composición, obtenida ya sea por inversión en una emulsión inversa en agua o por disolución de un polvo en agua. Independientemente de la forma en que se introduzca, en la composición detergente en el momento de su uso, el polímero se encontrará en una solución o fase acuosa en el caso de una composición multifásica, en la que desempeña su función de espesante y estabilizante.

10 La composición según la invención comprende una parte denominada acuosa compuesta de agua y compuestos hidrófilos. La composición puede presentarse en forma de una parte acuosa única (solución o gel) que constituye la totalidad de la composición o una dispersión acuosa que comprende partículas sólidas tales como micropartículas minerales que mejoran las propiedades limpiadoras. En la siguiente descripción, se denominará fase acuosa, a la parte de la composición que comprende agua y los componentes hidrófilos de la composición, y en particular los componentes solubles o miscibles con agua, incluso en el caso de composiciones monofásicas, o constituidas exclusivamente de dicha fase acuosa. La composición puede comprender, además de agua, al menos un disolvente orgánico hidrófilo, tal como alcoholes y, en particular, monoalcoholes lineales o ramificados C₁-C₆, como etanol, terc-butanol, n-butanol, isopropanol o n-propanol, y polioles como glicerina, diglicerina, propilenglicol, sorbitol, pentilenglicol y polietilenglicoles, o incluso éteres de glicol; especialmente C₂ y aldehídos C₂-C₄ hidrófilos. La fase acuosa puede contener todos los ingredientes utilizados convencionalmente en una composición detergente y, en general, hidrosolubles. La composición detergente contiene, preferentemente, de 10 a 99 % en masa de agua, más preferentemente más de 20 % en masa, y lo más preferentemente de 30 a 95 % en masa, dándose estos porcentajes en relación con la masa total de la composición.

20 La composición detergente puede contener entre 1 y 50 % en masa de disolvente orgánico hidrófilo como se ha descrito anteriormente. También puede contener entre 0,1 y 20 % en masa de partículas sólidas. Como partículas sólidas, se pueden mencionar, por ejemplo, partículas sólidas inorgánicas tales como sílice o dióxido de titanio, partículas sólidas orgánicas como ciertos polímeros (ácido polihidroxibutírico, policaprolactona, poliortoéster, polianhídrido), cápsulas que contienen aditivos tales como un perfume, un jabón, un suavizante para ropa, dichas partículas tienen generalmente un tamaño de micropartículas o nanopartículas.

25 En el contexto de la invención, aparte de la aplicación del polímero acrílico espesante que es el objeto de la invención, las composiciones detergentes corresponden a las composiciones tradicionalmente utilizadas en este campo. Para más detalles, puede hacerse referencia a los documentos FR 2 766 838, FR 2 744 131, EP 0 759 966 B1, US 6 274 539, US 2006/0281660, US 7 973 004 y GB 2 346 891, cuyas partes relevantes se detallan a continuación.

30 La composición también puede comprender ventajosamente al menos un tensioactivo. Este agente tensioactivo puede seleccionarse entre tensioactivos aniónicos, anfóteros, no iónicos, catiónicos o sus mezclas. En particular, la composición comprenderá un agente tensioactivo correspondiente a un agente emulsionante de agua en aceite y/o un agente emulsionante de aceite en agua, preferentemente seleccionado entre los mencionados anteriormente en el contexto del procedimiento de polimerización del polímero acrílico espesante. En general, la composición comprenderá uno o más tensioactivos limpiadores.

Tensioactivos limpiadores

35 Cuando la composición contiene uno o más tensioactivos limpiadores, estos representan normalmente de 0,1 % a 50 % en masa, y preferentemente de 1 % a 30 % en masa, de la masa total de la composición. Los tensioactivos limpiadores que pueden incorporarse en la composición de acuerdo con la invención incluyen una variedad de tensioactivos no iónicos, catiónicos, aniónicos y zwitteriónicos, tales como los descritos en *Mc Cutcheon's detergents and Emulsifiers*, North American Edition (1996), Allured Publishing Corporation, y en los siguientes documentos: FR 2 766 838, FR 2 744 131, GB 2 346 891, US 20060281660, US 6 274 539 y EP 0 759 966, principalmente.

40 En particular, las composiciones según la invención comprenderán uno o más agentes tensioactivos limpiadores seleccionados entre tensioactivos aniónicos o no iónicos. La composición puede comprender uno o más tensioactivos limpiadores aniónicos o no iónicos. Los tensioactivos limpiadores aniónicos o no iónicos se pueden utilizar en una cantidad tal que la cantidad total de tensioactivo(s) aniónico(s) y/o tensioactivo(s) no iónico(s) represente del 0,1 % al 50 % en masa, y preferentemente de 1 % a 30 % en masa, de la masa total de la composición.

45 A modo de ejemplos de tensioactivo limpiador aniónico, se pueden mencionar:

- 50
- alquilésteres sulfonatos de fórmula Ra-CH(SO₃M)-COORb, en la que Ra representa un grupo alquilo C₈-C₂₀, preferentemente C₁₀-C₁₆, Rb un grupo alquilo C₁-C₆, preferentemente C₁-C₃, y M un catión alcalino (por ejemplo, un catión de sodio, potasio, litio), un amonio sustituido o no sustituido (por ejemplo, metil-, dimetil-, trimetil-, tetrametilamonio, dimetilpiperidinio, etc.) o un derivado de una alcanolamina (por ejemplo, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, etc.), por ejemplo las sales de metil éster sulfonato,
- 55

- alquilsulfatos de fórmula $RcOSO_3M'$, en la que Rc representa un grupo alquilo, alqueno o hidroxialquilo $C_{10}-C_{24}$, preferentemente $C_{12}-C_{20}$ y más particularmente $C_{12}-C_{18}$ y M' representa un átomo de hidrógeno o un catión de misma definición como se indica anteriormente para M, así como sus derivados etoxilados (OE) y/o propoxilados (OP), con un promedio de 0,5 a 10 unidades, preferentemente de 0,5 a 3 unidades OE y/u OP; a modo de ejemplo, puede hacerse mención a lauril éter sulfato, y en particular lauril éter sulfato de sodio,
- alquilamidas sulfatos de fórmula $RdCONHReOSO_3M''$, en la que Rd representan un grupo alquilo C_2-C_{22} , preferentemente C_6-C_{20} , Re un grupo alquilo C_2-C_3 , y M'' representa un átomo de hidrógeno o un catión de la misma definición que antes para M, así como sus derivados etoxilados (OE) y/o propoxilados (OP), que presentan en promedio de 0,5 a 60 unidades OE y/u OP;
- sales de ácidos grasos saturados o insaturados C_8-C_{24} , preferentemente $C_{14}-C_{20}$, en particular del tipo palmita o copra, con un catión que tiene la misma definición que antes para M,
- alquilbencensulfonatos C_8-C_{20} (como dodecibenceno sulfonato, especialmente en su forma etanolato), alquilsulfonatos primarios o secundarios C_8-C_{22} (como lauril sulfonato, y en particular lauril sulfonato de sodio), alquilgliceril sulfonatos, ácidos policarboxílicos sulfonatos descritos en el documento GB 1 082 179, sulfonatos de parafina, N-acil-N-alquiltauratos, alquilsulfatos, isetonatos, alquilsulfonatos, alquilsulfosuccinatos, monoésteres o diésteres de sulfosuccinatos, N-acilsarcosinatos, sulfatos de alquilglicósidos, polietoxicarboxilatos, con un catión que tiene la misma definición que antes para M.

A modo de ejemplos de tensioactivo limpiador no iónico, se puede mencionar los tensioactivos no iónicos alcoxilados, y en particular:

- alquilfenoles polioxilalquilenados (en particular polioxi-etilenados, polioxi-propilenados o polioxi-butilenados) cuyo sustituyente alquilo está en C_6-C_{12} y contiene de 5 a 25 unidades de oxialquileno; a modo de ejemplo, se pueden mencionar los octilfenol etoxilados, comercializados con la referencia TRITON® X, y en particular X95, X-114, X-100 o X-102 por Rohm & Haas Cy, nonilfenol etoxilados, comercializados con la referencia Surfonic® N por Texaco,
- alcoholes alifáticos C_8-C_{22} polioxilalquilenados que contienen de 1 a 25 unidades de oxialquileno (en particular oxietileno u oxipropileno); a modo de ejemplo, se pueden mencionar los alcoholes etoxilados, comercializados con la marca Lutensol® por BASF, TERGITOL® 15-S-9, TERGITOL® 24-L-6 NMW comercializados por Union Carbide Corp., NEODOL® 45-9 NEODOL® 23-65, NEODOL® 45-7, NEODOL® 45-4 comercializados por Shell Chemical Cy., KYRO EOB comercializado por The Procter & Gamble Cy, SYMPERONIC® A3 a A9 de ICI, PLURONIC® comercializados por BASF,
- mono y diglicéridos, etoxilados, especialmente los comercializados con la referencia Varionic de Wico,
- hidrocarburos terpénicos alcoxilados, tales como α - o β -pínenos etoxilados y/o propoxilados, que contienen de 1 a 30 unidades de oxietileno y/u oxipropileno,
- los productos resultantes de la condensación de óxido de etileno o de óxido de propileno con propilenglicol, etilenglicol, en particular de masa molecular en peso del orden de 2.000 a 10.000, como PLURONIC®. comercializados por BASF,
- los productos resultantes de la condensación de óxido de etileno o de óxido de propileno con etilendiamina, como TETRONIC® comercializados por BASF,
- ácidos grasos etoxilados y/o propoxilados C_8-C_{18} que contienen de 5 a 25 unidades etoxiladas y/o propoxiladas,
- amidas grasas etoxiladas que contienen de 5 a 30 unidades etoxiladas,
- aminas etoxiladas que contienen de 5 a 30 unidades etoxiladas,
- amidoaminas alcoxiladas que contienen de 1 a 50, preferentemente de 1 a 25, lo más preferentemente de 2 a 20 unidades de oxialquileno (preferentemente oxietileno), y
- alquilpoliglicósidos como alquilpoliglucósidos comercializados especialmente con la referencia Simulsol® por la sociedad SEPPIC.

El o los tensioactivos no iónicos presentes en las composiciones de acuerdo con la invención presentarán, por ejemplo, un valor HLB ("equilibrio hidrófilo-lipófilo") de 8 a 13, y preferentemente de 9,5 a 11.

También es posible utilizar otros tensioactivos limpiadores aniónicos o no iónicos, cuya parte hidrófila contiene una o más unidades de sacáridos, como se describe en la solicitud FR 2 744 131, a la que se podrá hacer referencia para más detalles.

También es posible que las composiciones detergentes comprendan en lugar de o además de tales tensioactivos aniónicos o no iónicos, uno o más tensioactivos zwitteriónicos o catiónicos. Sin embargo, esta solución no es la preferida, ya que la adición de polímeros espesantes acrílicos aniónicos en una composición que contiene tensioactivos catiónicos puede conducir a una incompatibilidad entre las especies de ionicidad opuesta.

A modo de ejemplos de tensioactivo limpiador zwitteriónico, se pueden mencionar los compuestos alifáticos de amonio cuaternario, fosfonio y sulfonio C_8-C_{18} , que llevan un sustituyente que contiene un grupo aniónico de solubilización en agua, tal como un carboxi, un sulfonato, un sulfato, un fosfato, un fosfonato y similares, aminosulfonatos de alquilo, alquilbetainas y alquilamidobetainas (por ejemplo, (coprahil)amidopropilbetaina), estearametopropildimetilamina, dietilaminoetilstearamida, dimetilestearamina, dimetilsojamina, sojamina,

miristilamina, tridecilamina, etilestearilamina, N-sebopropanediamina, estearilamina etoxilada (5 moles de óxido de etileno), dihidroxietilestearilamina, araquidilbehenilamina, y similares.

A modo de ejemplo de un agente tensioactivo limpiador catiónico, se pueden mencionar las sales de amonio cuaternario que tienen tres grupos alquilo inferior (C1 a C4) (preferentemente grupos metilo) y un grupo alquilo de cadena larga (C8 a C20), por ejemplo cloruro de (coprail)trimetilamonio; sales de alquilpiridinio y otros compuestos en los que el átomo de nitrógeno de la piridina adopta una forma cuaternaria, por ejemplo como en un bromuro de alquilpiridinio, preferentemente con cadenas de alquilo C10 a C20, y preferentemente C12 a C18.

Las composiciones detergentes según la invención también contendrán, con mayor frecuencia, uno o más aditivos seleccionados entre: adyuvantes de la detergencia (también llamados "mejoradores"), agentes antiincrustantes, agentes anti-redeposición, agentes de blanqueamiento, agentes de fluorescencia (también llamados blanqueadores ópticos), agentes supresores de espuma (también llamados agentes antiespumantes), enzimas, agentes quelantes, agentes neutralizantes y agentes de ajuste del pH. En particular, las composiciones detergentes según la invención comprenderán al menos un agente tensioactivo limpiador y al menos un adyuvante de la detergencia (también denominados "mejoradores"), especialmente en el caso de composiciones para la limpieza de platos, para lavavajillas. Por supuesto, estos aditivos serán adaptados por los expertos en la materia, en función de la aplicación prevista para la composición detergente.

Dichos aditivos se describen en particular en los documentos FR 2766838 y FR 2744131 y su descripción se detalla a continuación:

Adyuvantes de la detergencia (también llamados "mejoradores")

Dichos detergentes, también conocidos como "mejoradores", son agentes complejantes que permiten complejar los iones del agua que tienen un efecto perjudicial durante la limpieza, en particular en el caso de la limpieza de platos, para lavavajillas. Dicho agente se incorporará, en particular, en composiciones para la limpieza de platos, para lavavajillas.

La composición puede comprender uno o más adyuvantes de la detergencia. Los adyuvantes de la detergencia pueden ser de naturaleza mineral u orgánica. Se pueden utilizar en una cantidad tal que la cantidad total de adyuvante(s) de la detergencia represente el orden de 5 a 50 % en masa de la masa total de la composición. A modo de ejemplos de adyuvante de la detergencia, se pueden mencionar:

- polifosfatos (tripolifosfatos, pirofosfatos, ortofosfatos, hexametfosfatos) de metales alcalinos, amonio o alcanolaminas,
- tetraboratos o precursores de boratos,
- carbonatos (bicarbonatos, sesquicarbonatos) alcalinos o alcalinotérreos,
- silicatos laminares descritos en la patente US 4 646 439;
- aluminosilicatos cristalinos o amorfos de metales alcalinos (sodio, potasio) o de amonio, tales como zeolitas A, P, X,
- polifosfonatos hidrosolubles (etano 1-hidroxi-1,1-difosfonatos, sales de metilendifosfonatos, etc.),
- éteres policarboxilatos (ácido oxidisuccínico y sus sales, tartrato de ácido monosuccínico y sus sales, tartrato de ácido disuccínico y sus sales, etc.),
- éteres de hidroxipolicarboxilatos,
- ácido cítrico, ácido metílico, ácido succínico y sus sales, por ejemplo citrato de sodio,
- sales de ácidos poliacéticos (etilendiaminotetraacetatos, nitrilotriacetatos, S-(2-hidroxi)etil-nitrilodiacetatos, etc.),
- ácidos alquil C₅-C₂₀ succínicos y sus sales (2-dodecenilsuccinatos, laurilsuccinatos, etc.),
- ésteres poliacetal carboxílicos,
- ácido poliaspártico, ácido poliglutámico y sus sales,
- poliimididas derivadas de la policondensación del ácido aspártico y/o del ácido glutámico,
- derivados policarboximetilados del ácido glutámico (como ácido N,N-bis(carboximetil)glutámico y sus sales, especialmente su sal de sodio, etc.) u otros aminoácidos,
- aminofosfonatos como nitrilotris(metilenfosfonatos), y
- compuestos aromáticos polifuncionales tales como dihidroxidisulfobencenos.

Agentes antiincrustantes

La composición puede comprender uno o más agentes antiincrustantes. Se pueden utilizar en una cantidad tal que la cantidad total de agente(s) antiincrustante(s) sea de 0,01 a 10 %, especialmente de 0,2 a 3 %, en masa de la masa total de la composición. A modo de ejemplos de agentes antiincrustantes, se pueden mencionar:

- derivados de celulosa tales como hidroxieéteres de celulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxibutilmetilcelulosa,
- polivinilésteres injertados en troncos de polialquileo tales como polivinilacetatos injertados en troncos de polioxi-etileno (como se describe, en su mayor parte, en el documento EP 0 219 048),
- alcoholes polivinílicos,

- copolímeros de poliéster a base de unidades de etilentereftalato y/o propilentereftalato y polioxietilentereftalato, con una relación molar: número de unidades de etilentereftalato y/o propilentereftalato/número de unidades de polioxietilentereftalato de 1/10 a 10/1, preferentemente de 1/1 a 9/1, los polioxietilentereftalatos que presentan unidades de polioxietileno con un peso molecular del orden de 300 a 5.000, preferentemente de 600 a 5.000 (como se describe en particular en los documentos US 3 959 230, US 3 893 929, US 4 116 896, US 4 702 857 y US 4 770 666);
- oligómeros de poliéster sulfonados obtenidos por sulfonación de un oligómero derivado de alcohol alílico etoxilado, dimetiltereftalato y 1,2-propilendiol, que presentan de 1 a 4 grupos sulfonados (como se describe en particular en US 4 968 451),
- copolímeros de poliéster a base de unidades de propilentereftalato y polioxietilentereftalato y terminados con unidades de etilo o metilo (como se describe en particular en el documento 4 711 730) u oligómeros de poliéster terminados con grupos alquilpolietoxi (como se describe en particular en el documento 4 702 857); o grupos aniónicos sulfopolietoxi (como se describe en particular en el documento US 4 721 580) o sulfoaróilos (como se describe en particular en el documento US 4 877 896),
- poliésteres sulfonados que tienen una masa molecular promedio en número inferior a 20.000, obtenidos a partir de un diéster de ácido tereftálico, un diéster de ácido sulfoisoftálico y un diol (como se describe en particular en el documento FR 2 720 400) y
- poliésteres-poliuretanos obtenidos por reacción de un poliéster de masa molecular promedio en número de 300-4.000 obtenido a partir de ácido adípico y/o ácido tereftálico y/o ácido sulfoisoftálico y un diol, en un prepolímero con grupos isocianato terminales obtenidos a partir de un polioxietilenglicol de masa molecular de 600-4.000 y un diisocianato (como se describe en particular en el documento FR 2 334 698).

Agentes anti-redeposición

- La composición puede comprender uno o más agentes anti-redeposición. Se pueden utilizar en una cantidad tal que la cantidad total de agente(s) anti-redeposición represente del 0,01 al 10 %, especialmente del 0,01 al 5 % en masa de la masa total de la composición. A modo de ejemplos de agentes anti-redeposición, se pueden mencionar:
- monoaminas o poliaminas etoxiladas, polímeros de aminas etoxiladas (como se describe en particular en los documentos 4 597 898 y EP 11 984),
 - carboximetilcelulosa,
 - oligómeros de poliéster sulfonados obtenidos por condensación de ácido isoftálico, dimetilsulfosuccinato y dietilenglicol (como se describe en particular en el documento FR 2 236 926), y
 - polivinilpirrolidonas.

Agentes de blanqueamiento

- La composición puede comprender uno o más agentes de blanqueamiento. Se pueden utilizar en una cantidad tal que la cantidad total de agente(s) de blanqueamiento sea de 0,01 % a 20 %, especialmente de 1 % a 10 % en masa de la masa total de la composición. A modo de ejemplos de agentes de blanqueamiento, se pueden mencionar:
- perboratos, tales como perborato de sodio monohidratado o tetrahidratado,
 - agentes de blanqueamiento de cloro, como hipoclorito, especialmente un metal alcalino, por ejemplo hipoclorito de sodio (lejía), que también tiene un papel limpiador y desinfectante,
 - compuestos de peróxigeno tales como carbonato de sodio peroxihidratado, pirofosfato peroxihidratado, urea peroxihidratada, peróxido de sodio, persulfato de sodio, peróxido de diftalóilo, y
 - ácidos percarboxílicos y sus sales (llamadas "percarbonatos"), tales como monoperoxifalato de magnesio hexahidratado, metacloroperbenzoato de magnesio, ácido 4-nonilamino-4-oxoperoxibutírico, ácido 6-nonilamino-6-oxoperoxiproico, ácido diperoxidodecandioico, nonilamida del ácido peroxisuccínico, ácido decildiperoxisuccínico y ácido ftalimidoperoxihexanoico.

Cuando la composición comprende uno o más agentes de blanqueamiento, también comprenderá preferentemente un activador de blanqueamiento que se genera *in situ* en el medio detergente, un peroxiácido carboxílico; entre estos activadores, se pueden mencionar tetraacetilendiamina, tetraacetilmetilendiamina, tetraacetilglicoluril, p-acetoxibenceno sulfonato de sodio, trialcalatos de glicerol tales como pentaacetil glucosa y octaacetil lactosa, etc.

Agentes de fluorescencia

La composición puede comprender uno o más agentes de fluorescencia, particularmente cuando la composición es una composición de lavado de ropa. Se pueden utilizar en una cantidad tal que la cantidad total de agente(s) de fluorescencia represente de 0,05 a 1,2 % en masa de la masa total de la composición. A modo de ejemplos de agentes de fluorescencia, se pueden mencionar: derivados de estilbena, pirazolona, cumarina, ácido fumárico, ácido cinámico, azoles, metina, cianinas, tiofenos, etc.

Agentes supresores de espuma

La composición puede comprender uno o más agentes supresores de espuma, particularmente cuando la composición es una composición de lavado de ropa. Se pueden utilizar en una cantidad tal que la cantidad total de agentes supresores de espuma sea de 0,01 a 5 % en masa de la masa total de la composición. A modo de ejemplos de agentes supresores de espuma, se pueden mencionar:

- ácidos grasos monocarboxílicos C10-C24 o sus sales alcalinas, sus sales de amonio o alcanolaminas, triglicéridos de los ácidos grasos,
- hidrocarburos saturados o insaturados alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos, tales como parafinas y ceras,
- N-alquilaminotriazinas,
- monoestearilfosfatos, monoestearil alcohol fosfatos, y
- aceites o resinas de poliorganosiloxano combinadas opcionalmente con partículas de sílice.

Enzimas

La composición puede comprender una o más enzimas, particularmente cuando la composición es una composición de lavado de ropa. Se pueden utilizar en una cantidad tal que la cantidad total de enzima(s) represente de 0,005 a 0,5 % en masa de la masa total de la composición. A modo de ejemplos de enzimas, se pueden mencionar proteasas (por ejemplo, Alcalasa o Savinasa, comercializadas por Novo Nordisk), amilasas, lipasas, celulasas y peroxidadasas.

Agentes quelantes

A modo de ejemplo de agentes quelantes que pueden incorporarse en la composición, se puede hacer mención de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) y sales del mismo, tales como EDTA disódico; ciclodextrinas; y sus análogos. Cuando la composición contiene uno o más agentes quelantes, normalmente representa del 0,001 % al 3 % en masa, de la masa total de la composición, preferentemente del 0,01 % al 2 % en masa, y preferentemente de 0,01 % a 1 % en masa, de la masa total de la composición.

Polímeros espesantes

Uno o más polímeros espesantes, distintos de los polímeros acrílicos descritos anteriormente, también pueden incorporarse en las composiciones detergentes de acuerdo con la invención. Estos polímeros pueden ser polímeros naturales, seminaturales o sintéticos.

Entre los polímeros naturales, se pueden mencionar quitina, quitosán y sus derivados, goma arábica, agar, goma guar, goma de algarrobo, goma ghatti, goma karaya, goma xantano y alginatos.

Entre los polímeros sintéticos, se pueden mencionar los polímeros a base de acrilamida, acrilato de sodio, vinilpirrolidona y ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, por ejemplo, obtenidos por otros procedimientos de polimerización distintos a los descritos en el contexto de la invención, y en particular mediante polimerización por precipitación.

Agentes de neutralización y agentes de ajuste del pH

Se pueden incorporar uno o más agentes de neutralización y/o uno o más agentes de ajuste del pH en la composición para llevar el pH de la composición a los niveles deseados. A modo de ejemplos de agentes de neutralización y agentes de ajuste del pH, se pueden mencionar trietanolamina, aminometilpropanol, hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, otros hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalino, como carbonato de sodio, silicatos alcalinos como silicato de sodio, ácido ascórbico y sus sales, ácido sórbico y sales del mismo, ácido fosfórico y sales del mismo, ácido cítrico y sales del mismo, ácido láctico y sales del mismo, ácido glicólico y sales del mismo, ácido bórico y sales del mismo, ácido acético y sales del mismo y sus análogos. Preferentemente, el o los agentes de neutralización y el o los agentes de ajuste del pH se utilizan en la composición de la invención en una cantidad suficiente para proporcionar un pH que varía de 4 a 10. Preferentemente, el o los agentes de ajuste del pH se utilizan en una cantidad suficiente para dar a la composición un pH que varía de 4,5 a 8, y preferentemente de 5 a 7,5.

Las composiciones detergentes también pueden comprender otros aditivos tales como:

- un agente suavizante tal como arcillas, por ejemplo, en una cantidad tal que la cantidad total de agente(s) suavizante(s) represente de 0,5 a 10 %, en masa de la masa total de la composición,
- un tampón o agente modificador del pH,
- un conservante,
- un perfume,

- un agente opacificante,
- un colorante,
- un agente perlante, etc.

5 Los siguientes ejemplos permiten ilustrar la invención, pero no tienen un carácter limitativo.

I. Ejemplos de preparación de homopolímero a base de ácido acrílico/acrilato de sodio

Ejemplo 1:

10

Los ingredientes de la fase acuosa se cargan en un vaso de precipitados de 1 l con agitación magnética:

- 150 g de ácido acrílico glacial
- 605 g de agua desionizada
- 15 - 0,023 g de hipofosfito de sodio (150 ppm/masa total de monómeros)
- 0,10 g de dietilentriaminapentacetato de sodio
- 0,075 g de metilénbisacrilamida (500 ppm/masa total de monómeros)
- 0,15 g de bromato de sodio

20 Luego, en un reactor de vidrio de 1 l, con agitación mecánica, la fase orgánica se prepara con:

- 102 g de hidrocarburo alifático (Isopar L)
- 98 g de aceite mineral blanco (Marcol 152)
- 20 g de monooleato de sorbitol
- 25 - 25 g de estabilizante polimérico (Hypermer 1083).

La fase acuosa se transfiere progresivamente a la fase orgánica. La preemulsión así formada se somete luego a alto cizallamiento durante 1 minuto (Ultra Turrax, IKA).

30 La emulsión inversa luego se desgasifica durante 30 minutos gracias a una simple gasificación de nitrógeno.

Luego se agrega una solución acuosa que contiene 1,0 % en masa de metabisulfito de sodio a un caudal de 2,5 ml/h durante un periodo de 1 h 30 min. Una vez que se alcanza la temperatura máxima, la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene durante 60 minutos antes del enfriamiento.

35

Finalmente, a 30 °C, se añaden 40 g de alcohol tridecílico etoxilado (6 moles).

Ejemplo 2:

40 Los ingredientes de la fase acuosa se cargan en un vaso de precipitados de 1 l con agitación magnética:

- 175 g de ácido acrílico glacial
- 580 g de agua desionizada
- 45 - 0,026 g de hipofosfito de sodio (150 ppm/masa total de monómeros)
- 0,10 g de dietilentriaminapentacetato de sodio
- 0,087 g de metilénbisacrilamida (500 ppm/masa total de monómeros)
- 0,15 g de bromato de sodio

50 Luego, para la preparación de la fase orgánica y el resto del procedimiento de preparación, se procede según el ejemplo 1.

Ejemplo 3:

55 Los ingredientes de la fase acuosa se cargan en un vaso de precipitados de 1 l con agitación magnética:

- 100 g de ácido acrílico glacial
- 655 g de agua desionizada
- 0,015 g de hipofosfito de sodio (150 ppm/masa total de monómeros)
- 0,10 g de dietilentriaminapentacetato de sodio
- 60 - 0,05 g de metilénbisacrilamida (500 ppm/masa total de monómeros)
- 0,15 g de bromato de sodio

Luego, para la preparación de la fase orgánica y el resto del procedimiento de preparación, se procede según el ejemplo 1.

65

Ejemplo 4: Neutralización 3,5 %/concentración 2,76

Se realiza el mismo procedimiento al igual que en el ejemplo 1 agregando a la fase acuosa 5,83 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 %, mientras se mantiene el mismo peso de la fase acuosa ajustando la cantidad de agua desionizada.

Ejemplo 5: Neutralización 19 %/concentración 3,5

Los ingredientes de la fase acuosa se cargan en un vaso de precipitados de 1 l con agitación magnética:

- 10 - 190 g de ácido acrílico glacial
- 40 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %
- 525 g de agua desionizada
- 0,028 g de hipofosfito de sodio (150 ppm/masa total de monómeros)
- 0,10 g de dietilentriaminapentacetato de sodio
- 15 - 0,095 g de metilénbisacrilamida (500 ppm/masa total de monómeros)
- 0,15 g de bromato de sodio

Luego, para la preparación de la fase orgánica y el resto del procedimiento de preparación, se procede según el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1:

Los ingredientes de la fase acuosa se cargan en un vaso de precipitados de 1 l con agitación magnética:

- 25 - 50 g de ácido acrílico glacial
- 705 g de agua desionizada
- 0,075 g de hipofosfito de sodio (150 ppm/masa total de monómeros)
- 0,10 g de dietilentriaminapentacetato de sodio
- 0,043 g de metilénbisacrilamida (860 ppm/masa total de monómeros)
- 30 - 0,15 g de bromato de sodio

Luego, para la preparación de la fase orgánica y el resto del procedimiento de preparación, se procede según el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2:

Los ingredientes de la fase acuosa se cargan en un vaso de precipitados de 1 l con agitación magnética.

- 40 - 199 g de ácido acrílico glacial
- 115 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %
- 441 g de agua desionizada
- 0,03 g de hipofosfito de sodio (150 ppm/masa total de monómeros)
- 0,10 g de dietilentriaminapentacetato de sodio
- 0,15 g de metilénbisacrilamida (750 ppm/masa total de monómeros)
- 45 - 0,15 g de bromato de sodio

Luego, para la preparación de la fase orgánica y el resto del procedimiento de preparación, se procede según el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 3:

Los ingredientes de la fase acuosa se cargan en un vaso de precipitados de 1 l con agitación magnética:

- 55 - 199 g de ácido acrílico glacial
- 556 g de agua desionizada
- 0,03 g de hipofosfito de sodio (150 ppm/masa total de monómeros)
- 0,10 g de dietilentriaminapentacetato de sodio
- 0,1 g de metilénbisacrilamida (500 ppm/masa total de monómeros)
- 0,15 g de bromato de sodio
- 60

Luego, para la preparación de la fase orgánica, se procede según el ejemplo 1.

La fase acuosa se transfiere progresivamente a la fase orgánica. La preemulsión así formada se somete luego a alto cizallamiento durante 1 minuto (Ultra Turrax, IKA).

La emulsión inversa se desgasifica durante 30 minutos gracias a una simple gasificación con nitrógeno.

Luego se agrega una solución acuosa que contiene 1,0 % en masa de metabisulfito de sodio a un caudal de 2,5 ml/h. Inmediatamente después del inicio de la adición de esta solución reductora, la emulsión se desestabiliza y luego se coagula. La polimerización es imposible, el sistema no es estable.

5 Ejemplo comparativo 4:

Los ingredientes de la fase acuosa se cargan en un vaso de precipitados de 1 l con agitación magnética:

- 10 - 150 g de ácido acrílico glacial
- 83 g de solución de hidróxido de sodio al 50 %
- 522 g de agua desionizada
- 0,023 g de hipofosfito de sodio (150 ppm/masa total de monómeros)
- 0,10 g de dietilentriaminapentacetato de sodio
- 15 - 0,75 g de metilénbisacrilamida (500 ppm/masa total de monómeros)
- 0,15 g de bromato de sodio

Luego, para la preparación de la fase orgánica y el resto del procedimiento de preparación, se procede según el ejemplo 1.

20 Caracterización de polímeros

Procedimiento: Medición de la viscosidad de la solución acuosa de polímero con iso concentración [0,16 % en masa].

25 Se introducen 250 g de agua desionizada en un vaso de precipitados de 400 ml y luego, con agitación mecánica (tripala - 500 rpm), se agrega gradualmente la cantidad deseada de emulsión inversa para obtener una solución que contiene 0,16 % en masa de polímero espesante. El pH se ajusta luego a 7 +/- 0,1 con hidróxido de sodio. A este pH, el 100 % de las funciones ácidas presentes en el polímero se neutralizan. La solución se deja agitando durante 15 minutos y luego durante 5 minutos en reposo. Luego se mide la viscosidad utilizando un viscosímetro Brookfield de tipo RVT con el módulo 4 y una velocidad de rotación de 20 rpm.

Los resultados se registran en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	NFA	CM	Viscosidad 0,16 % en agua (cps)
1	0 %	2,8	6500
2	0 %	3,2	4000
3	0 %	1,8	6200
4	3,5 %	2,8	6500
5	19 %	3,5	2500
Comparativo 1	0 %	0,9	1700
Comparativo 2	52 %	3,7	500
Comparativo 3	0 %	3,7	Emulsión no estable
Comparativo 4	50 %	2,8	1500
NFA: Neutralización de las funciones ácidas (%) al final de la polimerización			
CM: Concentración de monómeros en mmol/g de la fase acuosa.			

35 Los polímeros utilizados en el contexto de la invención obtenidos por el procedimiento de polimerización de emulsión inversa presentan un efecto espesante que es mucho mayor que los polímeros obtenidos por procedimientos de emulsión inversa que no satisfacen las condiciones de % de neutralización antes de la polimerización y concentración de monómeros.

40 Los polímeros obtenidos según la invención son muy eficaces a una concentración muy baja.

La resistencia a los tensioactivos se evalúa utilizando estos mismos polímeros en agua desionizada y en presencia de un tensioactivo, el lauril éter sulfato de sodio (LES), comercializado por BASF con la referencia Texapon® NSO.

45 Los polímeros se comparan entre sí y con otros polímeros espesantes disponibles comercialmente: Acusol® 820 (Rhom & Haas), un copolímero aniónico a base de etil acrilato y ácido acrílico y que contiene un monómero hidrófobo, obtenido por polimerización en emulsión (no inversa) y Carbopol® 676 (Lubrizol), un polímero de ácido acrílico reticulado, obtenido por polimerización por precipitación. Estos productos comerciales se utilizan normalmente en composiciones detergentes como agentes espesantes.

50 Se estudia la evolución de la viscosidad de una solución que comprende 1 % en masa de polímero espesante, dependiendo de la concentración de LES.

ES 2 716 416 T3

Más precisamente, en un vaso de precipitados de 400 ml, se introducen 250 g de agua desionizada, luego, con agitación mecánica (tripala - 500 rpm), se agrega gradualmente la cantidad deseada de emulsión inversa para obtener una solución que contiene 1 % en masa de polímero espesante. El pH se ajusta luego a 7 +/- 0,1 con hidróxido de sodio. A este pH, el 100 % de las funciones ácidas presentes en el polímero se neutralizan. Se agrega LES a la concentración deseada. La solución se deja agitando durante 15 minutos y luego durante 5 minutos en reposo. La viscosidad se mide luego utilizando un viscosímetro Brookfield tipo RVT con el módulo 4 y una velocidad de rotación de 20 rpm.

10 Los resultados obtenidos en función del % másico de LES añadido se registran en la Tabla 2.

Tabla 2 - Medición de la viscosidad de una solución que contiene 1 % en masa de polímero con adición de lauril éter sulfato de sodio (LES)

Ej.	NFA (%)	CM (mmol/g)	Viscosidad (cps)			
			0 % LES	5 % LES	10 % LES	20 % LES
1	0 %	2,8	21000	12500	8500	3000
2	0 %	3,2	18000	9000	5500	2000
3	0 %	1,8	19500	12500	8000	2500
4	3,5 %	2,8	21500	13000	9000	3000
5	19 %	3,5	25000	13000	7800	3500
Comp. 1	0 %	0,9	15000	3800	1400	150
Comp. 2	52 %	3,7	32000	5500	450	50
Comp. 3	0 %	3,7	NA	NA	NA	NA
Comp. 4	50 %	2,8	20000	3800	1000	150
Carbopol® 676	No aplicable ya que el método de polimerización es diferente		46500	18500	9000	2500
Acusol® 820	No aplicable ya que el método de polimerización es diferente		8000	400	<10	<10

NFA: Neutralización de las funciones ácidas (%) al final de la polimerización
 CM: Concentración de monómeros en mmol/g de la fase acuosa.

15 Tabla 3 - Porcentaje de caída de viscosidad con la adición de lauril éter sulfato de sodio (LES)

El porcentaje de caída de viscosidad corresponde a la relación entre la viscosidad denominada como inicial de la solución espesa sin adición de tensioactivo menos la viscosidad de la solución con adición del tensioactivo y la viscosidad inicial multiplicado por 100.			
Ej.	5 % LES	10 % LES	20 % LES
1	-40 %	-60 %	-85 %
2	-50 %	-69 %	-89 %
3	-36 %	-56 %	-87 %
4	-40 %	-58 %	-86 %
5	-48 %	-69 %	-86 %
Comp. 1	-75 %	-91 %	-99 %
Comp. 2	-83 %	-98 %	-99 %
Comp. 3	NA	NA	NA
Comp. 4	-81 %	-95 %	-99 %
Carbopol® 676	-60 %	-81 %	-95 %
Acusol® 820	-95 %	-99 %	-99 %

20 Los polímeros de los ejemplos 1 a 5 permiten obtener una menor caída de la viscosidad y por tanto una buena resistencia a los tensioactivos en comparación con los polímeros de los ejemplos comparativos 1 a 4 y con Carbopol® 676 y Acusol® 820.

El experto en la materia puede, fácilmente, gracias a su conocimiento, encontrar el mejor compromiso entre la eficacia de espesamiento y la resistencia a los tensioactivos variando los parámetros de polimerización.

25 II - Comportamiento de los polímeros en presencia de diferentes tensioactivos

30 La siguiente serie de ensayos consiste en evaluar la viscosidad de las soluciones de los polímeros de acuerdo con la invención en presencia de diversos tensioactivos comúnmente utilizados en composiciones detergentes. Se implementó el mismo procedimiento que dio como resultado los resultados de la tabla 2. El % másico de cualquier agente tensioactivo es del 5 % (en relación con la masa total de la solución).

ES 2 716 416 T3

Tabla 4 – Medición de la viscosidad de una solución que contiene 1 % en masa de polímero con la adición de 5 % en masa de diferentes tensioactivos.

Ej.	Lauril éter sulfato de sodio	Simulsol SL 8 (SEPPIC – alquilpoliglucósido)	Lauril sulfonato de sodio
1	12500	18500	11000
2	9000	15500	8700
3	12500	17500	10500
4	13000	18500	10500
5	13000	22000	11500
Comp. 1	3800	10000	3000
Comp. 2	5500	24000	5000
Comp. 3	NA	NA	NA
Comp. 4	3800	15000	2900
Carbopol® 676	18500	36000	17000
Acusol® 820	400	5700	300
Ej.	Dodecil benceno sulfonato de sodio	Lutensol TO 89 (alcohol etoxilado)	Alpha-step MC-48 (Stepan – metiléster sulfonato de sodio)
1	12000	19500	12200
2	8800	16500	9000
3	11800	17500	12000
4	11000	19000	11800
5	12000	21500	12000
Comp. 1	3300	11000	3500
Comp. 2	5000	25000	5200
Comp. 3	NA	NA	NA
Comp. 4	3200	14500	3400
Carbopol® 676	17500	37000	17500
Acusol® 820	350	5500	400

Tabla 5 - Porcentaje de caída de la viscosidad con la adición de 5% en masa de los diferentes tensioactivos.

5

El porcentaje de caída de la viscosidad corresponde a la relación de la viscosidad denominada inicial de la solución espesada sin la adición de tensioactivo menos la viscosidad de la solución con la adición del tensioactivo y la viscosidad inicial multiplicado por 100.

Ej.	Lauril éter sulfato de sodio	Simulsol SL 8 (SEPPIC – alquilpoliglucósido)	Lauril sulfonato de sodio
1	-40 %	-12 %	-48 %
2	-50 %	-14 %	-52 %
3	-36 %	-10 %	-46 %
4	-40 %	-14 %	-51 %
5	-48 %	-12 %	-54 %
Comp. 1	-75 %	-33 %	-80 %
Comp. 2	-83 %	-25 %	-84 %
Comp. 3	NA	NA	NA
Comp. 4	-81 %	-25 %	-86 %
Carbopol® 676	-60 %	-23 %	-63 %
Acusol® 820	-95 %	-29 %	-96 %
Ej.	Dodecil benceno sulfonato de sodio	Lutensol TO 89 (alcohol etoxilado)	Alpha-step MC-48 (Stepan – metiléster sulfonato de sodio)
1	-43 %	-10 %	-42 %
2	-52 %	-11 %	-50 %
3	-39 %	-10 %	-38 %
4	-48 %	-12 %	-45 %
5	-52 %	-14 %	-52 %
Comp. 1	-78 %	-27 %	-77 %
Comp. 2	-84 %	-22 %	-84 %
Comp. 3	NA	NA	NA
Comp. 4	-84 %	-22 %	-83 %
Carbopol® 676	-62 %	-20 %	-62 %
Acusol® 820	-96 %	-31 %	-95 %

ES 2 716 416 T3

Los polímeros de los ejemplos 1 a 5 permiten obtener una muy buena resistencia a los tensioactivos en comparación con los polímeros de los ejemplos comparativos 1 a 4 y con Carbopol® 676 y Acusol® 820, y con estos diferentes tensioactivos.

5 III - Eficacia en las composiciones detergentes

Los siguientes ensayos muestran el interés de utilizar los polímeros obtenidos en las condiciones de concentración y % de neutralización, definidas en el contexto de la invención en composiciones detergentes. Tales polímeros proporcionan un buen espesamiento de las composiciones y una buena resistencia a la presencia de tensioactivos.

10 El detergente para la ropa se formula con la emulsión inversa del ejemplo 1 o con Acusol® 820, con una referencia comercial en este tipo de formulación.

15 Un producto detergente para lavavajillas está formulado con la emulsión inversa del ejemplo 3 y Carbopol® 676, con una referencia comercial en este tipo de formulación.

Para cada una de las composiciones numeradas 1 y 2 a continuación, el protocolo de preparación aplicado es el siguiente:

20 Composición N.º 1: Detergente para ropa

Esta formulación corresponde a un detergente líquido básico cuya viscosidad está controlada gracias a la presencia de un polímero acrílico. La dosificación se ajusta para obtener una viscosidad de 800 cps +/- 200 cps (Brookfield RVT, 20 rpm, sp. 3).

25 El procedimiento de preparación es simple, consiste en agregar en el orden presentado en la Tabla 6 a continuación, todos los ingredientes de la siguiente formulación en un vaso de precipitados de 400 ml para obtener 250 g de solución al final:

30

Tabla 6

Ingredientes	% en masa	Observaciones
Agua desionizada	QCP 100 %	Se inicia a 70 % y se ajusta al final del procedimiento. Agitación tripala 250 rpm.
Citrato de sodio	3,0 %	Esperar hasta la completa disolución Dejar la solución 15 minutos en agitación
Dodecibencenosulfonato de sodio (tensioactivo)	10,0 %	
Alcohol tridececílico 6 EO (tensioactivo)	3,0 %	
Lauril sulfato 1EO de sodio (tensioactivo)	10 %	
NaOH (solución acuosa a 50 %)	[11,0-12,0]	Se añade la cantidad necesaria para ajustar el pH en la horquilla indicada
Polímero acrílico*	X %	Cantidad para obtener la viscosidad deseada
Carbonato de sodio	1,0 %	Esperar hasta la completa disolución
Perfume y colorantes	0,25 %	

* Los polímeros acrílicos probados son los siguientes:

Polímero acrílico*	Ejemplo 1	Acusol® 820
Dosificación en % másico de la emulsión inversa como la preparada o vendida comercialmente	1,8	7
% másico de polímero espesante en la emulsión inversa como la preparada (ej. 1) o vendida comercialmente (Acusol® 820)	50 %	30 %
% polímero en masa en la composición	0,9	2,1
Viscosidad final (cps)	800	800
Comentarios	Dispersión del polímero rápida (<3 min) Toma de viscosidad sin formación de aglomerados	Dispersión rápida

ES 2 716 416 T3

El polímero del ejemplo 1 permite espesar mucho más eficazmente la formulación de detergente para ropa que contiene un 23 % de tensioactivo en comparación con Acusol® 820.

Composición N.º 2: Producto líquido para lavavajillas.

- 5 Esta formulación corresponde a un "gel" líquido opaco con lejía para lavadora cuya viscosidad está controlada gracias a la presencia de un polímero acrílico. La dosificación se ajusta para obtener una viscosidad de 9000 cps +/- 2000 cps (Brookfield RVT, 20 rpm, sp. 6).
- 10 El procedimiento de preparación es simple, consiste en agregar en el orden presentado en la Tabla 7 a continuación, todos los ingredientes de la siguiente formulación en un vaso de precipitados de 400 ml para obtener 250 g de solución al final:

Tabla 7

<u>Ingredientes</u>	<u>% en masa</u>	<u>Observaciones</u>
Agua desionizada	QCP 100 %	Se inicia a 50 % y se ajusta al final del procedimiento. Agitación tripala 500 rpm.
Polímero acrílico*	3,0 %	Mezclar aproximadamente durante 30 minutos
Carbonato de sodio	10,0 %	Añadir lentamente a 250 rpm Dejar la solución 15 minutos en agitación
Silicato de sodio	13,0 %	
NaOH (50 %)	5 %	Cantidad para alcanzar un pH en el intervalo 12,0-13,0
Sodio tripolifosfato	15 %	Añadir lentamente y agitar hasta una completa disolución del polvo
Lauril sulfato de sodio (tensioactivo)	3 %	Añadir lentamente y dejar en agitación durante 5 minutos
Sodio hipoclorito (a 12,5 % en masa en solución acuosa)	8 %	Enfriar la solución viscosa a una temperatura < 30 °C y después añadir lejía. Dejar en agitación 15 minutos

* Los polímeros acrílicos probados son los siguientes:

15

Polímero acrílico*	Ejemplo 3	Carbopol® 676
Dosificación en % másico de la emulsión inversa como la preparada (ej. 3) o en polvo (Carbopol® 676)	1,6	0,9
% másico de polímero espesante en la emulsión inversa como la preparada (ej. 3) o vendida comercialmente (Carbopol® 676)	50 %	100 %
% polímero en masa en la composición	0,8	0,9
Viscosidad final (cps)	9000	8900
Comentarios	Dispersión completa después de 30 min de agitación mínimo	

El polímero del ejemplo 3 permite espesar mucho más eficazmente la formulación de detergente para ropa que contiene un 3 % de tensioactivo en comparación con Carbopol® 676.

REIVINDICACIONES

1. Uso, para la fabricación de una composición acuosa líquida detergente para uso doméstico o industrial, de un polímero ramificado o reticulado compuesto por la repetición de una o más unidades monoméricas, con al menos una de las unidades monoméricas que corresponde a un monómero que consta de un grupo acrílico y al menos 30 % molar de las unidades monoméricas que son portadoras de al menos una función ácida débil opcionalmente en forma neutralizada, obteniéndose dicho polímero:
- 5 por polimerización de una solución acuosa de uno o más monómeros en emulsión inversa de agua en aceite, al menos uno de los monómeros utilizados es un monómero acrílico y uno o más de los monómeros utilizados es un monómero portador de al menos una función ácida débil, el porcentaje molar de monómeros portadores de al menos una función ácida débil con respecto al conjunto de monómeros utilizados es al menos de 30 %, la fase acuosa contiene al menos un monómero que desempeña el papel de agente de ramificación, de modo que la polimerización conduce a un polímero ramificado o reticulado, caracterizado por que:
- 10
- 15 i) la polimerización se lleva a cabo con una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa que pertenece al intervalo que va de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa,
ii) durante la polimerización, a lo sumo un 20 % de las funciones ácidas presentes en los monómeros que poseen al menos una función ácida se encuentran en forma neutralizada.
- 20
2. Uso, para espesar una composición acuosa líquida detergente para uso doméstico o industrial, de un polímero ramificado o reticulado compuesto por la repetición de una o más unidades monoméricas, con al menos una de las unidades monoméricas que corresponde a un monómero que consta de un grupo acrílico y al menos 30 % molar de unidades monoméricas que son portadoras de al menos una función ácida débil opcionalmente en forma neutralizada, obteniéndose dicho polímero:
- 25 por polimerización de una solución acuosa de uno o más monómeros en emulsión inversa de agua en aceite, al menos uno de los monómeros utilizados es un monómero acrílico y uno o más de los monómeros utilizados es un monómero portador de al menos una función ácida débil, el porcentaje molar de monómeros portadores de al menos una función ácida débil con respecto al conjunto de monómeros utilizados es al menos de 30 %, la fase acuosa contiene al menos un monómero que desempeña el papel de agente de ramificación, de modo que la polimerización conduce a un polímero ramificado o reticulado, caracterizado por que:
- 30
- i) la polimerización se lleva a cabo con una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa que pertenece al intervalo que va de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa,
ii) durante la polimerización, a lo sumo un 20 % de las funciones ácidas presentes en los monómeros que poseen al menos una función ácida se encuentran en forma neutralizada.
- 35
3. Uso según la reivindicación 1 o 2 caracterizado por que el polímero consta de un porcentaje de funciones ácidas neutralizadas de 30 a 100 % con respecto a la totalidad de las funciones ácidas presentes en el polímero, obtenido por una etapa de neutralización al menos parcial de las funciones ácidas presentes en el polímero realizado después de la polimerización, pero antes o después de la preparación de la composición.
- 40
4. Composición acuosa líquida detergente para uso doméstico o industrial que comprende al menos un polímero ramificado o reticulado compuesto por la repetición de una o más unidades monoméricas, con al menos una de las unidades monoméricas que corresponde a un monómero que consta de un grupo acrílico y al menos 30 % molar de las unidades monoméricas que son portadoras de al menos una función ácida débil al menos parcialmente en forma neutralizada, el porcentaje de las funciones ácidas neutralizadas con respecto a la totalidad de las funciones ácidas presentes en el polímero es de 30 a 100 %, obteniéndose dicho polímero:
- 45 por polimerización de una solución acuosa de uno o más monómeros en emulsión inversa de agua en aceite, al menos uno de los monómeros utilizados es un monómero acrílico y uno o más de los monómeros utilizados es un monómero portador de al menos una función ácida débil, el porcentaje molar de monómeros portadores de al menos una función ácida débil con respecto al conjunto de monómeros utilizados es al menos de 30 %, la fase acuosa contiene al menos un monómero que desempeña el papel de agente de ramificación, de modo que la polimerización conduce a un polímero ramificado o reticulado, caracterizado por que:
- 50
- 55 i) la polimerización se lleva a cabo con una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa que pertenece al intervalo que va de 1,3 mmol a 3,6 mmol por gramo de solución acuosa,
ii) durante la polimerización, a lo sumo un 20 % de las funciones ácidas presentes en los monómeros que poseen al menos una función ácida se encuentran en forma neutralizada;
- 60 la polimerización es seguida por una etapa de neutralización al menos parcial de las funciones ácidas presentes realizada antes o después de la incorporación del polímero en la composición.
5. Uso de una composición según la reivindicación 4 para la limpieza de fibras textiles, en particular para lavar ropa manualmente o en una lavadora, o para limpiar una superficie dura tal como platos, muebles, suelos, ventanas, madera o metales, en particular para limpiar platos a mano o en lavavajillas.
- 65

- 5 6. Uso según la reivindicación 1, 2, 3 o 5 o composición según la reivindicación 4, caracterizado por que, durante la polimerización, a lo sumo un 10 %, preferentemente a lo sumo un 5 %, y lo más preferentemente a lo sumo un 2 %, de las funciones ácidas presentes en los monómeros que poseen al menos una función ácida se encuentran en forma neutralizada.
7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, 5 y 6 o una composición según la reivindicación 4 o 6, caracterizado por que todas las funciones ácidas presentes en los monómeros se encuentran en forma de ácido libre, durante la polimerización.
- 10 8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 7 o composición según la reivindicación 4, 6 o 7 caracterizado por que la polimerización se lleva a cabo con una concentración de la totalidad de los monómeros en solución acuosa perteneciente al intervalo que va de 1,7 a 3,3 mmol por gramo de solución acuosa.
- 15 9. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 8 o composición según una de las reivindicaciones 4 y 6 a 8, caracterizado por que el polímero consta de un porcentaje molar de unidades monoméricas portadoras de una o más funciones ácidas débiles, con respecto al conjunto de las unidades monoméricas portadoras de una función ácida, de al menos 50 %, preferentemente al menos 70 %, lo más preferentemente al menos 80 %.
- 20 10. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 9 o composición según una de las reivindicaciones 4 y 6 a 9, caracterizado por que la o las unidades monoméricas portadoras de al menos una función ácida débil, en forma libre, se seleccionan entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido maleico y ácido fumárico, siendo el ácido acrílico preferido.
- 25 11. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 10 o composición según una de las reivindicaciones 4 y 6 a 10, caracterizado por que el polímero es un copolímero que consta de al menos una unidad monomérica neutra seleccionada entre acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N-vinilmetilacetamida, N-vinilformamida, acetato de vinilo, diacetona acrilamida, N-isopropilacrilamida, N-[2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil) etil] propenamida, acrilato de (2-hidroxietil), acrilato de (2,3-dihidroxipropil), metacrilato de metilo, metacrilato de (2-hidroxietil), metacrilato de (2,3-dihidroxipropil) y vinilpirrolidona.
- 30 12. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 11 o composición según una de las reivindicaciones 4 y 6 a 11 caracterizado por que el polímero es un copolímero que consta de al menos una unidad monomérica portadora de una o más funciones ácidas fuertes.
- 35 13. Uso o composición según la reivindicación 12 caracterizado por que el porcentaje molar de unidades monoméricas portadoras de una o más funciones ácidas fuertes con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas es inferior a 50 %, y preferentemente inferior a 30 %.
- 40 14. Uso o composición según la reivindicación 12 o 13 caracterizado por que la o las unidades monoméricas portadoras de una o más funciones ácidas fuertes, en forma libre, se seleccionan entre ácidos acrilamidoalquilsulfónico, tal como ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.
- 45 15. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 14 o composición según una de las reivindicaciones 4 y 6 a 14 caracterizado por que el agente de ramificación se selecciona entre metilbisacrilamida (MBA), etilenglicol diacrilato, polietilenglicol dimetacrilato, diacrilamida, cianometilacrilato, viniloxietilacrilato, viniloximetacrilato, trialquilamina, formaldehído, glioxal, glicildiléteres como etilenglicol diglicidiléter, epoxis y sus mezclas.
- 50 16. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 15 o composición según una de las reivindicaciones 4 y 6 a 15 caracterizado por que la cantidad de agente de ramificación está comprendida entre 5 y 10.000 ppm en masa con respecto a la masa total de monómeros, y lo más preferentemente entre 100 y 5.000 ppm.
- 55 17. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 16 o composición según una de las reivindicaciones 4 y 6 a 16 caracterizado por que la polimerización se lleva a cabo con un agente de transferencia seleccionado entre metanol, alcohol isopropílico, hipofosfito de sodio, 2-mercaptoetanol, metalisulfonato de sodio y sus mezclas.
- 60 18. Uso o composición según la reivindicación 17 caracterizado por que la cantidad de agente de transferencia está comprendida entre 0 y 5.000 ppm en masa con respecto a la masa total de monómeros, y lo más preferentemente entre 10 y 2.500 ppm.
- 65 19. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 18 o composición según una de las reivindicaciones 4 y 6 a 18 caracterizado por que la polimerización es seguida de una o más de las siguientes etapas:
- una dilución o una concentración de la emulsión obtenida,
 - un aislamiento para obtener el polímero en forma de polvo.

ES 2 716 416 T3

20. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 19 o composición según una de las reivindicaciones 4 y 6 a 19 caracterizado por que la composición comprende de 0,01 % a 10 % en masa de polímero acrílico ramificado o reticulado, con respecto a la masa total de la composición, y más preferentemente de 0,1 a 5 % en masa de polímero acrílico ramificado o reticulado.
- 5
21. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 20 o composición según una de las reivindicaciones 4 y 6 a 20, caracterizado por que la composición comprende uno o más tensioactivos, preferentemente seleccionados entre los tensioactivos limpiadores aniónicos y no iónicos.
- 10
22. Uso o composición de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado por que la composición comprende de 0,1 % a 50 % en masa de tensioactivos, preferentemente seleccionados entre tensioactivos limpiadores aniónicos y no iónicos, con respecto a la masa total de la composición, y preferentemente de 1 % a 30 % en masa de tensioactivos, preferentemente seleccionados entre tensioactivos limpiadores aniónicos y no iónicos.
- 15
23. Uso o composición según una de las reivindicaciones 1 a 3 y 5 a 22 o composición según una de las reivindicaciones 4 y 6 a 22, caracterizado por que la composición comprende al menos un aditivo seleccionado entre: adyuvantes de la detergencia también denominados "mejoradores", agentes antiincrustantes, agentes anti-redeposición, agentes de blanqueamiento, agentes de fluorescencia, agentes supresores de espuma, enzimas, agentes quelantes, agentes neutralizantes y agentes de ajuste del pH.
- 20
24. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3 o 5 a 23 o composición según una de las reivindicaciones 4 y 6 a 23 caracterizado por que el polímero ramificado o reticulado es hidrosoluble o hidrohinchable.