



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 518**

51 Int. Cl.:
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00940614 .1**
86 Fecha de presentación : **22.06.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1218483**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.07.2002**

54 Título: **Sistemas de tensioactivos estructurados.**

30 Prioridad: **24.06.1999 GB 9914671**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

73 Titular/es: **HUNTSMAN INTERNATIONAL L.L.C.**
500 Huntsman Way
Salt Lake City, Utah 84108, US

72 Inventor/es: **Hatchman, Kevan**

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 275 518 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

Sistemas de tensioactivos estructurados.

5 La presente invención se refiere a la formulación de sistemas de suspensión de tensioactivos estructurados. Es particularmente relevante para la formulación de detergentes de lavandería, especialmente aquellos que se usan para la limpieza industrial e institucional.

Tensioactivo estructurado

10 Suspendir sólidos en líquidos presenta un problema. Si los sólidos difieren en densidad respecto a los líquidos, tenderán bien a sedimentar o bien a flotar. Aumentando la viscosidad se puede retrasar, pero no prevenir tal separación, y generalmente no son deseables viscosidades elevadas. Los sistemas coloidales, en los que las partículas suspendidas son lo suficientemente pequeñas como para experimentar un movimiento browniano, por ejemplo, de menos de 1
15 micra, pueden ser cinéticamente estables. Sin embargo, la dificultad o la no deseabilidad de fragmentar algunos sólidos a tales tamaños y la imposibilidad de mantener a muchos de ellos a este nivel en vistas del crecimiento de cristales o aglomeración, limitan el uso de las suspensiones coloidales.

20 Normalmente es impracticable ajustar la densidad de una fase para que corresponda a la de la otra. Además, tales sistemas casi siempre son inestables a la temperatura debido a las diferentes velocidades de expansión térmica.

25 Un procedimiento de suspensión que permite suspender incluso partículas relativamente grandes de forma estable es el tensioactivo estructurado. El término cubre sistemas en los que una mesofase de tensioactivo, normalmente una fase lamelar o G, por sí misma o más usualmente intercalada con una fase acuosa, proporciona una tensión de deformación que es suficiente, cuando el sistema está en reposo, para inmovilizar cualquier partícula suspendida pero que es lo suficientemente baja como para permitir que el sistema se vierta como un líquido normal. Tales sistemas pueden mostrar viscosidades aparentes muy bajas cuando se agitan, se bombean o se vierten y ser capaces no obstante de mantener partículas, a veces de tamaños de milímetros o mayores indefinidamente en suspensión.

30 En la práctica se han empleado tres tipos principales de sistemas, todos implicando una fase G, en la que se disponen bicapas de tensioactivo con la parte hidrófoba de la molécula en el interior y la parte hidrófila en el exterior de la bicapa (o viceversa). Estas bicapas se encuentran contiguas, por ejemplo en una configuración paralela o concéntrica, a veces separadas por capas acuosas. Las fases G (también conocidas como fases L_a) se pueden identificar normalmente por sus texturas características bajo el microscopio de polarización y/o por difracción de rayos X, que frecuentemente
35 es capaz de detectar la evidencia de simetría lamelar. Tal evidencia puede comprender primeros, segundos y a veces terceros picos con espaciamiento d ($2\pi/Q$, en la que Q es el vector de transferencia de momento) en una proporción integral simple de 1:2:3. Otros tipos de simetrías dan otras proporciones diferentes, normalmente no integrales.

40 La mayoría de los tensioactivos forman una fase G bien a temperatura ambiente o a una temperatura algo más elevada cuando se mezclan con agua en ciertas proporciones específicas. Sin embargo tales fases G no se pueden usar normalmente como sistemas de suspensión estructurados. Las cantidades útiles de sólidos los hacen imposibles de verter y cantidades más pequeñas tienden a sedimentar.

45 Los principales tipos de sistemas estructurados usados en la práctica se basan en fases lamelares dispersas, esferolíticas y lamelares atenuadas. Las fases lamelares dispersas son sistemas bifásicos en los que las bicapas de tensioactivo se disponen como placas paralelas para formar dominios de fases G que están intercalados con una fase acuosa para formar un sistema opaco similar a un gel. Se describen en el documento EP O 086614.

50 Las fases esferolíticas comprenden cuerpos esferoidales bien definidos, normalmente denominados en la técnica esferolitos, en los que las bicapas de tensioactivo se disponen como envolturas concéntricas. Los esferolitos normalmente tienen un diámetro en el intervalo de 0,1 a 15 micras, y se dispersan en una fase acuosa en forma de una emulsión clásica, pero interactuando para formar un sistema estructurado. Los sistemas esferolíticos se describen con mayor detalle en el documento EP O 151884.

55 Muchos sistemas de tensioactivos estructurados son intermedios entre lamelares dispersos y esferolíticos, implicando ambos tipos de estructuras. Normalmente, se prefieren los sistemas que tienen un carácter más esferolítico porque tienden a tener menor viscosidad. Una variante del sistema esferolítico comprende cuerpos elipsoides alargados o con forma de varilla a veces denominados *batonets*.

60 Un tercer tipo de sistema de tensioactivo estructurado comprende una fase G expandida. Se diferencia de los otros dos tipos de sistema estructurado porque es esencialmente una única fase, y de la fase G convencional porque tiene un espaciamiento d más amplio. Las fases G convencionales tienen un espaciamiento d de aproximadamente 5 a 7 nanómetros. Los intentos de suspender sólidos en tales fases dan como resultado pastas rígidas que no se pueden verter, o son inestables o ambos. Las fases G expandidas con espaciamientos d entre 8 y 20, por ejemplo de 10 a 15
65 nanómetros se forman cuando se añade el electrolito a tensioactivos acuosos a concentraciones justo por debajo de las que se requieren para formar una fase G normal, particularmente a tensioactivos en la fase M. La fase M comprende moléculas de tensioactivo dispuestas para formar varillas cilíndricas de longitud indefinida. Exhibe simetría hexagonal y una textura distintiva bajo el microscopio de polarización. Las fases M típicas tienen una viscosidad tan elevada que

ES 2 275 518 T3

parecen ser sólidos cuajados. Las fases M cercanas al límite inferior de concentración (la frontera entre las fases L_1/M) pueden verse pero tienen una viscosidad muy elevada y con frecuencia un aspecto mucoso. Tales sistemas tienden a formar fases G expandidas particularmente fácilmente cuando se añade suficiente electrolito.

5 Las fases G expandidas se describen con mayor detalle en el documento EP O 530708. En ausencia de materia en suspensión, son translúcidas, no como las fases lamelares o esferolíticas, que son necesariamente opacas. Son óptimamente anisótropas y tienen una viscosidad dependiente de cizalladura. En esto difieren de las fases L_1 , que son soluciones micelares y que incluyen microemulsiones. Las fases L_1 son transparentes, óptimamente isotrópicas y básicamente newtonianas. Son desestructuradas y no pueden suspender sólidos. Algunas fases L_1 exhiben espectros
10 de difracción de rayos X de ángulo pequeño, lo que muestra evidencia de simetría hexagonal. Tales fases tienen normalmente concentraciones cerca de la frontera entre fases L_1/M y pueden formar fases G expandidas si se añade electrolito.

15 La mayoría de los sistemas de tensioactivos estructurados requieren la presencia de un electrolito así como de un tensioactivo y agua para formar sistemas estructurados capaces de suspender sólidos. No obstante, ciertos tensioactivos relativamente hidrófobos tales como alquilbencenosulfonato de isopropilamina pueden formar esferolitos en agua en ausencia de electrolito. Tales tensioactivos son capaces de suspender sólidos en ausencia de electrolito como se describe en el documento EP O 414549.

20 El problema

Un problema con los sistemas de tensioactivos estructurados bifásicos, y especialmente los sistemas esferolíticos, es la floculación de las estructuras de tensioactivo dispersadas. Esto tiende a suceder a concentración elevada de tensioactivo y/o de electrolito. Como efecto, puede hacer la composición muy viscosa y/o inestable, separándose el
25 tensioactivo dispersado de la fase acuosa.

La técnica anterior

30 Se ha descubierto que ciertos polímeros anfífilos actúan como desfloculantes de tensioactivos estructurados. Un tipo de polímero desfloculante exhibe una arquitectura cteniforme (con forma de peine) con un esqueleto hidrófilo y cadenas laterales hidrófobas o viceversa. Un ejemplo típico es un copolímero aleatorio de ácido acrílico y acrilato de alquilo graso. Los desfloculantes cteniformes se han descrito en un gran número de patentes, por ejemplo en el documento WO-A-9106622.

35 El documento WO-A-9108281 describe una composición de detergente líquida que comprende una dispersión de gotas lamelares de materiales detergentes activos en una fase acuosa continua y uno o más ingredientes para proporcionar suavidad a tejidos, comprendiendo también dicha composición un polímero desfloculante. Se describen polímeros desfloculantes adecuados que tienen un esqueleto hidrófilo y cadenas laterales hidrófobas.

40 Un tipo de desfloculante más eficaz tiene arquitectura de tensioactivo más que cteniforme. Con un grupo polimérico hidrófilo unido en un extremo a un grupo hidrófobo. Tales desfloculantes son típicamente telómeros formados por telomerización de un monómero hidrófilo con un telógeno hidrófobo. Ejemplos de desfloculantes tensioactivos incluyen poliacrilatos de alquiltiol y poli(alquilglicósidos). En el documento EP O 623670 se describen con más detalle desfloculantes tensioactivos.

45 Una desventaja tanto de los tensioactivos como de los desfloculantes cteniformes es que la concentración que requiere para desflocular en la medida requerida para una viscosidad óptima es crítica dentro de límites bastante estrechos, y varía con la temperatura. Tanto demasiado como demasiado poco desfloculante provoca inestabilidad y/o excesiva viscosidad. Como resultado, los sistemas desfloculados tienden a separarse o a coagularse si la temperatura
50 varía significativamente. En particular, se observa con frecuencia la separación de una capa inferior transparente con el almacenamiento.

Una aproximación al problema de la estabilidad a la temperatura ha sido añadir poliacrilatos altamente reticulados (véase el documento US 5602092). Estos, sin embargo, son difíciles de dispersar en el líquido estructurado.

55 Se han aplicado tensioactivos estructurados a los problemas de suspensión: ayudantes de detergencia insolubles o escasamente solubles en agua en detergente de lavandería, antiespumantes y enzimas en detergentes de lavandería y otros sistemas de tensioactivos, abrasivos en limpiadores de superficies duras, pesticidas y aceites en preparaciones agroquímicas, esquilas de roca en lodos de taladro, sustancias de tinte en concentrados para baños de tinte y tintas de
60 impresión, talcos, aceites y otros ingredientes cosméticos en formulaciones para el cuidado personal.

La solución

65 Se ha descubierto ahora que un polímero sustancialmente no reticulado que tiene un esqueleto hidrófilo y cadenas laterales suficientemente cortas (por ejemplo, C_{1-5}) para potenciar el enredado físico de las moléculas de polímero tiene la capacidad de estabilizar sistemas de tensioactivos estructurados desfloculados, pero es más estable y fácil de dispersar que los polímeros reticulados usados hasta la fecha.

La invención

La invención proporciona una composición de tensioactivo capaz de suspender sólidos que comprende tensioactivo, agua y, si se requiere, electrolito en proporciones relativas adaptadas para formar un sistema de tensioactivo estructurado lamelar disperso y/o esferulítico y, además, suficiente desfloculante para inhibir la floculación de dicho sistema, *caracterizada porque* dicha composición comprende una cantidad eficaz de un estabilizante auxiliar que es un copolímero sustancialmente no reticulado, soluble en agua que tiene un esqueleto hidrófilo y suficientes cadenas laterales orgánicas hidrófobas C₂₋₆ para permitir el enredado de la cadena polimérica. Por conveniencia como se usa en el presente documento, "cadena lateral" incluye cadenas laterales cíclicas tales como benceno, anillos ciclohexano o ciclopentano, unidas al esqueleto hidrófilo.

El estabilizante auxiliar

El estabilizante auxiliar puede ser un copolímero de (a) uno o más ácidos carboxílicos saturados o insaturados que tienen de 3 a 6 átomos de carbono y alcohol vinílico con (b) estireno y/o un éster de alquilo C_{1 a 5} de un ácido carboxílico o dicarboxílico insaturado C_{3 a 6} y/o un éster de alcohol vinílico de un ácido carboxílico C_{2 a 6} en el que la proporción molar de (a):(b) es de 0,01 a 10, preferiblemente más de 0,1, especialmente más de 0,2, por ejemplo, más de 0,5, pero preferiblemente menos de 8, especialmente menos de 5, por ejemplo menos de 2. El polímero es sustancialmente no reticulado, por lo que se entiende que comprende menos del 0,05% de reticulación y/o insuficiente reticulación para proporcionar un comportamiento pseudoplástico. Preferiblemente, el estabilizante auxiliar da a la formulación un índice de Sisko de 0,1 a 0,4, por ejemplo de 0,2 a 3.

El polímero está presente preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 10% en peso de la composición, por ejemplo de 0,05 a 5%, especialmente de 0,1 a 2%, por ejemplo de 0,5 a 1,5% en peso.

El polímero puede ser preferiblemente un copolímero de ácido acrílico con por ejemplo acrilato de etilo, propilo o butilo y/o estireno. Alternativamente, se podría usar un copolímero que comprendiese alcohol vinílico y acetato propionato de vinilo o restos butirato. Otros monómeros incluyen ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido protónico, ácido isocrotónico, ácido angélico y ácido tíglico y sus ésteres o esteres parciales. La eficacia del estabilizante auxiliar puede potenciarse por la presencia de una arcilla tal como bentonita. Esta última, sin embargo, normalmente no es suficiente para estabilizar la composición en ausencia del polímero. Se prefieren particularmente silicatos estratificados sintéticos dispersables en agua tales como los comercializados por Laporte con su marca registrada "LAPONITE".

Se ha descubierto que las arcillas, y en particular los silicatos estratificados sintéticos son sinérgicos con los estabilizantes auxiliares copoliméricos. Esto proporciona un aspecto adicional de la invención. La arcilla se usa generalmente en cantidades entre 0,001 y 10% en peso de la composición. Típicamente, usando arcillas tales como bentonita, se pueden usar proporciones de 0,1 a 8%, más usualmente 0,5 a 5%, por ejemplo 1 a 3%. Sin embargo, los silicatos estratificados sintéticos son eficaces a concentraciones sustancialmente más bajas, por ejemplo de 0,01 a 2%, por ejemplo de 0,05 a 1%, especialmente de 0,1 a 5% en peso. El uso de la arcilla o silicato permite reducir sustancialmente la proporción del copolímero, por ejemplo de 0,01 a 5% en peso basado en el peso de la composición.

La invención proporciona por lo tanto, según una forma de realización adicional, un estabilizante auxiliar para tensioactivos estructurados desfloculados que comprende de 10 a 90% en peso de un copolímero que tiene un esqueleto hidrófilo y cadenas laterales hidrófobas 2 a 6, con 90 a 10% en peso de una arcilla natural o sintética.

Desfloculante

El desfloculante puede ser un desfloculante de tensioactivo incluyendo cualquiera de los mencionados en el documento EP O 623670. Se prefieren particularmente los telómeros de tiolpolicarboxilatos de alquilo tales como tiolpoliacrilato o polimaleato de alquilo C₈₋₂₀ y alquilpoliglucósidos tales como alquil C₈₋₂₀ poliglucósidos que tienen por ejemplo un D.P. mayor de 1,2, preferiblemente, mayor de 1,5. De forma alternativa, el estabilizante puede ser un polímero cteniforme del tipo descrito en el documento WO-A-9106622. El desfloculante esta presente típicamente en la cantidad requerida para desflocular el sistema. Esto depende de la naturaleza del tensioactivo y del desfloculante, pero normalmente está en el intervalo de 1 a 5% aunque en algunos casos se pueden requerir concentraciones mayores.

Tensioactivo

Las composiciones según la presente invención generalmente contienen al menos suficiente tensioactivo para formar un sistema estructurado. Para algunos tensioactivos, esto puede ser tan poco como el 2% en peso, pero más usualmente requiere al menos 3%, especialmente al menos 4%, típicamente más del 5% en peso de tensioactivo.

Las composiciones de detergente de la presente invención contienen preferiblemente al menos el 10% en peso de cantidad total de tensioactivo (incluyendo el desfloculante, cuando este último es un tensioactivo) basado en el peso total de la composición. Más preferiblemente, la cantidad total de tensioactivo es al menos el 20%, especialmente más del 25%, por ejemplo más del 30% en peso de la composición. En la práctica es improbable que la concentración de tensioactivo supere el 80% basado en el peso de la composición y normalmente es menos del 70%, especialmente menos del 60%, típicamente menos del 50%, por ejemplo menos del 40% en peso de la composición.

ES 2 275 518 T3

La cantidad de tensioactivo presente en la composición es preferiblemente mayor que la mínima capaz, en presencia de una suficiente cantidad de electrolito insulubilizante del tensioactivo, de formar un sistema de tensioactivo estructurado estable que suspenda sólidos.

5 El tensioactivo puede comprender especies aniónicas, catiónicas, no iónicas, anfóteras semipolares y/o anfóteras o mezclas de las mismas.

Los tensioactivos aniónicas pueden comprender alquilC₁₀₋₂₀benceno sulfonato o un éter sulfato de alquilo que es preferiblemente el producto obtenido etoxilando un alcohol graso natural o sintético C₁₀₋₂₀, por ejemplo un alcohol
10 C₁₀₋₁₄ con de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 10, por ejemplo de 3 a 4 grupos etilenoxi, opcionalmente, opcionalmente eliminando cualquier alcohol que no haya reaccionado, haciendo reaccionar el producto etoxilado con un agente de sulfatación y neutralizando el éter ácido sulfúrico de alquilo con una base. El término también incluye sulfatos de alquilglicerilo y sulfatos de alquiletoxi/proproxi copolimerizados de forma aleatoria o en bloques.

15 El tensioactivo aniónico también puede comprender, por ejemplo, sulfato de alquilo C₁₀₋₂₀, por ejemplo C₁₂₋₁₈.

El tensioactivo puede comprender un jabón alifático C₈₋₂₀, por ejemplo C₁₀₋₁₈. El jabón puede ser saturado o insaturado, de cadena lineal o ramificada.

20 Ejemplos preferidos incluyen dodecanoatos, miristatos, estearatos, oleatos, linoleatos, linolenatos y palmitatos y jabones de coco y de sebo. Cuando el control de la espuma es un factor significativo, se prefiere particularmente incluir jabones, por ejemplo jabones de etanolamina y especialmente jabones de monoetanolamina, que se ha descubierto que aportan unas propiedades de almacenamiento en frío y lavado especialmente buenas.

25 El tensioactivo puede incluir otros tensioactivos aniónicos, tales como sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, táuridos, isetionatos, éter sulfonatos, éter carboxilatos, sulfonatos de ésteres alifáticos, por ejemplo, sulfonatos de alquilglicerilo, sulfosuccinatos o sulfosuccinamatos. Preferiblemente, los otros tensioactivos aniónicos están presentes en una proporción total de menos del 45% en peso, basado en el peso total de los tensioactivos más preferiblemente menos del 40%, de la forma más preferida, menos del 30%, por ejemplo menos del 20%.

30 El catión de cualquier tensioactivo es típicamente sodio pero puede ser de forma alternativa potasio, litio, calcio, magnesio, amonio o un alquilamonio que tiene hasta 6 átomos de carbono alifáticos, incluyendo isopropilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio y trietanolamonio. Se pueden usar mezclas de los cationes anteriores.

35 El tensioactivo contiene preferiblemente uno, o preferiblemente más tensioactivos no iónicos. Estos comprenden preferiblemente alcoholes alcoxilados C₈₋₂₀, preferiblemente C₁₂₋₁₈. Los alcoxilados pueden ser alcoholes etoxilados, propoxilados o etoxilados/propoxilados mezclados. Se prefieren particularmente etoxilados con 2 a 20, especialmente 2,5 a 15 grupos etilenoxi.

40 El alcohol puede ser alcohol graso o sintético, por ejemplo alcohol de cadena ramificada. Preferiblemente, el componente no iónico tiene un valor HLB de 6 a 16,5, especialmente de 7 a 16, por ejemplo de 8 a 15,5. Se prefieren particularmente mezclas de dos o más tensioactivos que tienen un valor de HLB medio ponderado de acuerdo con los valores anteriores.

45 Otros tensioactivos no iónicos etoxilados y/o propoxilados que pueden estar presentes incluyen alcoxilados de C₆₋₁₆ alquilfenol, ácidos grasos alcoxilados, aminas alcoxiladas, alcanolamidas alcoxiladas y ésteres de aluilsorbitano y/o glicérflicos alcoxilados.

50 Otros tensioactivos no iónicos que pueden estar presentes incluyen óxidos de amina, etanolamidas grasas tales como monoetanolamida de coco y dietanolamida de coco y alquilaminoetil fructósidos y glucósidos.

La proporción en peso del tensioactivo no iónico es preferiblemente al menos del 2% y normalmente mayor del 10%, más típicamente mayor del 20%, por ejemplo del 30 al 75%, especialmente del 46 al 60% basado en el peso total de tensioactivo. Sin embargo, se incluyen composiciones en las que el tensioactivo no iónico es del 75 al 100%
55 del peso total de tensioactivo, y pueden preferirse para algunas aplicaciones.

Los tensioactivos pueden ser, o pueden comprender mayores o menores cantidades de tensioactivos anfóteros y/o catiónicos, por ejemplo betaínas, sulfobetaínas, amidobetaínas, imidazolininas, amidoaminas, tensioactivos de amonio cuaternario y suavizantes textiles catiónicos que tienen dos grupos alquilo de cadena larga, tales como grupos de sebo. Ejemplos de suavizantes textiles que se pueden desflocular según la invención incluyen sales de disebacato dimetilamonio, sales de disebacato metilbencilamonio, imidazolininas de disebacato, amidoaminas de disebacato e imidazolininas y amidoaminas de disebacato cuaternizadas. El anión del suavizante textil puede ser por ejemplo o puede comprender metosulfato, cloruro, sulfato, acetato, lactato, tartrato, citrato o formiato. Se prefiere que las composiciones de la invención no contengan cantidades sustanciales tanto de tensioactivos aniónicos como
65 catiónicos.

Se prefiere en particular que el tensioactivo consista esencialmente en una mezcla de un etoxilado no iónico con un óxido de amina, o, preferiblemente con un tensioactivo anfótero. Tales mezclas exhiben fuerte eliminación sinérgica de

ES 2 275 518 T3

suciedad. La mezcla puede contener de forma deseable una proporción en peso de 1:10 a 10:1 de no iónico a anfótero, por ejemplo de 1:5 a 5:1.

Sólidos suspendidos

Una ventaja principal de las composiciones preferidas de la invención es su capacidad para suspender partículas sólidas para proporcionar una suspensión que se puede verter y no sedimenta. Opcionalmente, las composiciones pueden contener hasta por ejemplo el 80% en peso, basado en el peso de la composición, de sólidos suspendidos, más usualmente hasta el 30, por ejemplo del 10 al 25%. La cantidad dependerá de la naturaleza y el uso previsto de la composición. Por ejemplo, en composiciones de detergente con frecuencia es deseable incluir ayudantes de detergencia insolubles tales como zeolita o ayudantes de detergencia escasamente solubles tales como tripolifosfato de sodio que se pueden suspender en el medio estructurado de tensioactivo.

Los sistemas de tensioactivos según la invención pueden usarse también para suspender abrasivos tales como talco, sílice, calcita o zeolita gruesa para dar limpiadores de superficies sólidas, o pesticidas, para proporcionar composiciones dispersables en agua que se pueden verter que contienen pesticidas insolubles en agua, sin el peligro de polvo tóxico o disolventes perjudiciales para el medio ambiente. Son útiles para proporcionar suspensiones de pigmentos, tintes, compuestos farmacéuticos, biocidas, o como lodos de taladro que contienen esquisto y/o agentes de peso, tales como cloruro de sodio, calcita, barita, galena o hematites.

Se pueden usar para suspender exfoliantes incluyendo talco, arcillas, perlas poliméricas, serrín, sílice, semillas, cáscaras de nueces molidas o fosfato dicálcico, perlizantes tales como mica, mono o diestearato de glicerol o mono o diestearato de etilenglicol, aceites naturales, incluyendo aceites minerales y glicéridos tales como aceite de coco, de primula, de cacahuete, de "espuma de la pradera" (Gen. *Limnanthes*), de germen de albaricoque, de aguacate, de germen de melocotón o de yoyoba, aceites esenciales, aceites sintéticos tales como aceites de silicona, vitaminas, agentes anti caspa, tales como omadina de cinc, y disulfuro de selenio, proteínas, emolientes tales como lanolina o miristato de isopropilo, ceras y pantallas solares tales como dióxido de titanio y óxido de cinc.

Ayudantes de detergencia

Se prefiere que las composiciones de la invención contengan ayudante de detergencia disuelto y/o partículas de ayudante de detergencia disueltas, para proporcionar un detergente líquido completo. "Ayudante de detergencia" se usa en el presente documento para denominar a un compuesto que colabora en la acción de lavado de un tensioactivo mejorando los efectos del calcio y/o magnesio disueltos. Generalmente, los ayudantes de detergencia también ayudan a mantener la alcalinidad de la mezcla de lavado. Los ayudantes de detergencia típicos incluyen secuestrantes y acomplejantes tales como tripolifosfato de sodio, pirofosfato de potasio, fosfato trisódico, tetracetato de etilendiamina sódico, citrato de sodio o nitrilo-triacetato de sodio, intercambiadores de iones tales como zeolitas y precipitadores tales como carbonato de sodio o potasio y otros álcalis como silicato de sodio. Dicho estabilizante también contribuye al ayudante de detergencia total. Los ayudantes de detergencia preferidos son zeolita y tripolifosfato de sodio. El ayudante de detergencia puede estar presente típicamente a concentraciones de hasta el 50% en peso de la composición, por ejemplo del 15 al 30%.

pH

El pH de una composición para su uso en lavandería es preferiblemente alcalino, como medida tras la dilución con agua para dar una solución que contiene el 1% en peso de la composición, por ejemplo de 7 a 12, más preferiblemente de 8 a 12, de la forma más preferida de 9 a 11.

Agentes hidrótropos

Las composiciones de la invención pueden contener opcionalmente pequeñas cantidades de agentes hidrótropos tales como xilenosulfonato de sodio, toluenosulfonato de sodio o cumenosulfonato de sodio, por ejemplo a concentraciones de hasta el 5% en peso basado en el peso total de la composición, preferiblemente no más del 2%, por ejemplo del 0,1 al 1%. Los agentes hidrótropos tienden a romper la estructura del tensioactivo y por ello es importante no usar cantidades excesivas. Son útiles principalmente para disminuir la viscosidad de la formulación, pero demasiado puede hacer inestable la formulación.

Disolventes

Las composiciones pueden contener disolventes, además de agua. Sin embargo, al igual que los agentes hidrótropos, los disolventes tienden a romper la estructura del tensioactivo. Además, nuevamente al igual que los agentes hidrótropos, aumentan el coste de la formulación sin mejorar sustancialmente el rendimiento de lavado. Además son indeseables por cuestiones medioambientales y la invención es de valor particular porque proporciona composiciones libres de disolventes. Por lo tanto se prefiere que contengan menos del 6%, más preferiblemente menos del 5%, de la forma más preferida menos del 3%, especialmente menos del 2%, más especialmente menos del 1%, por ejemplo menos del 0,5% en peso de disolventes tales como alcoholes o glicoles miscibles en agua, basado en el peso total de la composición. Se prefiere que la composición sea esencialmente libre de disolventes, aunque a veces son deseables pequeñas cantidades de glicerol y propilenglicol. A veces se requieren concentraciones de aproximadamente el 3% en

ES 2 275 518 T3

peso, por ejemplo del 1 al 2% en peso de etanol para potenciar el perfume. Tales concentraciones se pueden tolerar frecuentemente sin desestabilizar el sistema.

Polímeros

5 Las composiciones de la invención pueden contener varios polímeros. En particular es posible incorporar cantidades útiles de polielectrolitos tales como poliacrilatos o polimaleatos descubiertos. Tales polímeros pueden resultar útiles porque tienden a reducir la viscosidad y porque tienen un efecto ayudante de la detergencia y pueden tener actividad anticorrosivo y antiincrustante. Desafortunadamente, también tienden a romper la estructura del tensioactivo y no pueden incluirse normalmente en tensioactivos estructurados en cantidades significativas sin desestabilizar el sistema. Se ha descubierto que se pueden añadir niveles relativamente altos de polielectrolitos a detergentes estructurados conjuntamente con polímeros desfloculados y estabilizantes auxiliares de la invención sin desestabilizar la estructura. Esto puede proporcionar productos estables de incluso menor viscosidad de la que se puede alcanzar con el desfloculante y el estabilizante auxiliar solos.

15 Algunos ejemplos de polímeros que se pueden incluir en la formulación son agentes antiredeposición tales como carboximetilcelulosa sódica, antiespumantes tales como antiespumantes de silicona, estabilizantes de enzimas tales como alcoholes polivinílicos y polivinilpirrolidona, dispersantes tales como sulfonatos de lignina y encapsulantes tales como gomas y resinas. Se ha descubierto que ayudas de molienda tales como condensados de sulfonato sódico de dimetilnaftaleno/formaldehído resultan útiles cuando el sólido suspendido en la composición requiere molienda como es el caso de las formulaciones de tintes o pesticidas.

20 La cantidad de polímero añadida depende del propósito para el que se use. En algunos casos puede ser tan escasa como el 0,01% en peso, o incluso inferior. Más usualmente está en el intervalo del 0,1 al 10%, especialmente del 0,2 al 5%, por ejemplo del 0,5 al 2% en peso.

Otros aditivos para detergentes

30 Las composiciones detergentes de suspensión de sólidos de la invención pueden comprender aditivos convencionales para detergentes tales como agentes antiredeposición (típicamente carboximetilcelulosa sódica), abrillantadores ópticos, secuestrantes, antiespumantes, enzimas, estabilizadores de enzimas, conservantes, tintes, pigmentos, perfumes, acondicionadores textiles, por ejemplo suavizantes textiles catiónicos o bentonita, opacificantes, activadores de blanqueo tales como perborato de sodio, especialmente los blanqueadores que se han protegido, por ejemplo, por encapsulación son más estables a la descomposición en formulaciones según la invención que en detergentes líquidos convencionales. Generalmente, se pueden suspender en la composición todos los aditivos convencionales para detergentes que son dispersables en la composición de detergente como partículas sólidas o gotas de líquido, superando su solubilidad en el detergente, y que no son químicamente reactivas con el mismo.

Aplicaciones

40 Además de proporcionar nuevos detergentes de lavandería, suavizantes textiles y cremas de lavado, los tensioactivos estructurados de la invención se pueden usar en artículos de baño, incluyendo champús, jabones líquidos, cremas, lociones, bálsamos, ungüentos, antisépticos, dentífricos y estéticos.

45 Proporcionan valiosos medios de suspensión para tintes y pigmentos concentrados y tintas de impresión, pesticidas concentrados y lodos de taladros. En presencia de electrolitos densos disueltos tales como bromuro de calcio son particularmente útiles para líquidos de relleno en campos de petróleo (usados para rellenar el hueco entre la tubería y el interior de una perforación para proteger a la primera de tensiones mecánicas), y líquidos de entubación en el pozo petrolífero, o como líquidos de corte o lubricantes.

50 La invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

		% del total	
55	“ACUSOL” [®] 842	copolímero no reticulado de ácido acrílico/acrilato de etilo	0,21
60	NaOH	solución al 50%	0,12
	“LAUNDROSIL” [®] DGA	arcilla bentonita	1,67
	“EMPIGEN” [®] BB	C ₁₂₋₁₄ alquilbetaína	2,25
	“BEVALOID” [®] XB16/01H	poliacrilato de C ₁₆ alquiltiol	0,10
65	“EMPILAN” [®] KBE3	etoxilato de C ₁₂₋₁₄ alquilo 3 molar	4,42
	“WACKER” [®] S131	silicona antiespumante	0,13

ES 2 275 518 T3

(Continuación)

			% del total
5	“BRIQUEST” [®] 543/25S	fosfonato	0,42
	“TINOPAL” [®] CBS/X	abrillantador óptico	0,06
		carboximetilcelulosa sódica	0,08
		cloruro de calcio	0,21
10	“ALCALASE” DX	enzima proteasa	0,08
	“TERMAMYL” [®] 300L	enzima amilasa	0,08
	“PROXEL” [®]	conservante	0,02
		ácido bórico	0,83
15	Non-bio 32	perfume	0,33
	STP/1L	trifosfato de sodio	20,8
		agua	resto

20 La formulación anterior era móvil y estable después de tres meses de almacenamiento. En ausencia del copolímero “ACUSOL”, la composición sufrió una separación lenta de una capa inferior transparente a lo largo de varias semanas. Esta separación no se pudo evitar aumentando la cantidad de bentonita, incluso al doble de la cantidad. En ausencia de la bentonita, se produjo cierta separación que se pudo impedir aumentando la cantidad del copolímero “ACUSOL”.

25 Ejemplo 2

			% del total
30	“LAPONITE” [®] RD	arcilla de silicato estratificado sintético	0,2
	“ACUSOL” [®] 842	copolímero no reticulado de ácido acrílico/acrilato de etilo	0,3
35	NaOH	solución al 50%	0,17
	“EMPIGEN” [®] BB	C ₁₂₋₁₄ alquilbetaína	2,75
	“BEVALOID” [®] XB16/01H	poliacrilato de C ₁₆ alquiltiol	0,16
	“EMPILAN” [®] KBE3	etoxilato 3EO de C ₁₂₋₁₄ alcohol	4,95
40	“WACKER” [®] S131	silicona antiespumante	0,25
		tripolifosfato de sodio	21,9
	“BRIQUEST” [®] 543/25S	aminofosfonato	0,27
	“REPELOTEX” [®] QCJ	polímero de liberación de suciedad	0,3
45		agua	resto

Viscosidad 1000 cps (Husillo de Brookfield 4100 rpm)

50 La composición era estable al almacenamiento. Sin el copolímero “ACUSOL” y la arcilla sintética “LAPONITE”, la composición sufría sedimentación rápida. En ausencia del copolímero “ACUSOL”, la composición sólo se pudo estabilizar usando proporciones de la arcilla tan elevadas que no resultaban rentables.

55 En ausencia de la arcilla, se necesitaron concentraciones sustancialmente mayores del copolímero “ACUSOL” que eran significativamente menos rentables que la mezcla.

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de tensioactivo estructurada, capaz de suspender sólidos que comprende tensioactivo, agua, y si se requiere, electrolito en proporciones relativas adaptadas para formar un sistema de tensioactivo estructurado floculado, lamelar disperso y/o esferulítico, y, además, suficiente desfloculante para inhibir la floculación de dicho sistema, **caracterizada** porque dicha composición comprende una cantidad eficaz de una estabilizante auxiliar que es un copolímero sustancialmente no reticulado, soluble en agua que tiene un esqueleto hidrófilo y suficientes cadenas laterales orgánicas C_{2-6} hidrófobas para permitir el enredado de la cadena polimérica.

10 2. Una composición según la reivindicación 1, en la que dicho estabilizante auxiliar es una copolímero de un ácido carboxílico o dicarboxílico insaturado de 3 a 6 átomos de carbono y un éster de alquilo $C_{1 a 5}$ de un ácido tal.

3. Una composición según la reivindicación 2, en la que dicho ácido es ácido acrílico.

15 4. Una composición según las reivindicaciones 2 y 3, en la que dicho éster es un éster etílico, propílico o butílico de dicho ácido.

20 5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que la proporción de dicho ácido a dicho éster es de 0,01 a 10.

6. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho estabilizante auxiliar está presente en una cantidad del 0,05 al 5% en peso de la composición.

25 7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente del 0,01 al 10% en peso de la composición de una arcilla.

8. Una composición según la reivindicación 7, en la que dicha arcilla es un silicato estratificado sintético dispersable en agua.

30 9. Un estabilizante auxiliar para tensioactivos estructurados desfloculados que comprende del 10 al 90% en peso de un copolímero que tiene un esqueleto hidrófilo y cadenas laterales $C_{2 a 6}$ hidrófobas, con del 90 al 10% de una arcilla natural o sintética.

35

40

45

50

55

60

65