

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 077**

51 Int. Cl.:
C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05788619 .4**
96 Fecha de presentación: **18.08.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1784454**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.2007**

54 Título: **SULFOPOLIÉSTERES CON CLARIDAD MEJORADA EN FORMULACIONES DISPERSABLES EN AGUA Y PRODUCTOS PREPARADOS A PARTIR DE LOS MISMOS.**

30 Prioridad:
01.09.2004 US 606700 P
29.07.2005 US 193217

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.02.2012

73 Titular/es:
EASTMAN CHEMICAL COMPANY
100 NORTH EASTMAN ROAD
KINGSPORT, TN 37660, US

72 Inventor/es:
OLDFIELD, Terry, Ann;
DOBBS, Suzanne, Winegar;
GEORGE, Scott, Ellery;
THOMPSON, Ricky;
MCENTIRE, Edward, Enns y
TINDALL, George, William

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 374 077 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

Sulfopoliésteres con claridad mejorada en formulaciones dispersables en agua y productos preparados a partir de los mismos

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un sulfopoliéster dispersable en agua y a productos preparados a partir del mismo. Un aspecto de la presente invención es una dispersión acuosa que tiene hasta 35% en peso del sulfopoliéster dispersable en agua dispersado en la misma, teniendo la dispersión acuosa una acidez mayor de 0,030 meq de H⁺/g. Otro aspecto de la presente invención es una formulación de laca preparada a partir de la dispersión de la presente invención que tiene de 0,5% en peso a 35% en peso de un sulfopoliéster y que presenta
10 una claridad mejorada menor de 20 NTU.

Antecedentes de la invención

- Sulfopoliésteres y poliésteramidas dispersables en agua que contienen grupos éter y grupos sulfonato que tienen un resto glicol y un resto ácido dicarboxílico y al menos un comonomero difuncional que contiene un grupo sulfonato unido a un núcleo aromático y en forma de una sal metálica son bien conocidos por los expertos en la técnica. En particular, dicho sulfopoliéster se puede disolver, dispersar o disipar de cualquier otro modo en dispersiones
15 acuosas, de preferencia a temperaturas de menores de aproximadamente 80 °C y tienen utilidad en adhesivos, materiales de revestimiento, películas, materiales de embalaje y otros productos. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos número 3 734 874 expedida a Charles Kibler el 22 de mayo de 1973 divulga un sulfopoliéster que tiene un componente o resto glicol, un componente o resto ácido dicarboxílico y un componente sulfomonómero difuncional.
20 Un experto en la técnica comprenderá que el término "resto" o "componente" tal como se usa en la memoria descriptiva y reivindicaciones finales, se refiere al resto que es el producto resultante de la especie química en un esquema de reacción particular o formulación posterior o producto químico, independientemente de si el resto se obtiene realmente a partir de la especie química. Así, por ejemplo, un resto etilenglicol en un poliéster se refiere a una o más unidades repetitivas -OCH₂CH₂O- en el poliéster, independientemente de si se usa etilenglicol para
25 preparar el poliéster.

- Sulfopoliésteres de particular interés son aquellos que requieren una claridad particular en una formulación final o uso final y/o son requeridos para mantener una claridad particular para un período predeterminado de tiempo después. En este sentido, un sulfopoliéster particularmente útil tiene una viscosidad inherente de 0,24 a 0,60 dl/g. El sulfopoliéster tiene restos diácido que comprenden de 20 a 26 por ciento en moles de 5-sodiosulfoisofalato de dimetilo y 74 a 80 por ciento en moles de ácido isoftálico, en base a 100 por ciento en moles de ácido dicarboxílico, y restos diol que comprenden de 10 a 30 por ciento en moles de 1,3-diclohexanodimetanol y de 90 a 70 por ciento en moles de dietilenglicol, en base a 100 por ciento en moles del diol. Se puede preparar una dispersión acuosa que tenga de 0,001 hasta 35% en peso del sulfopoliéster. Sin embargo, un problema con tales dispersiones es que se formará en la dispersión acuosa un floculado o precipitado. En el caso de que dicha dispersión se use en la
30 preparación de una laca, dicho floculado puede dar la impresión de que hay presencia de contaminante. Se ha observado además que dicho floculado puede aumentar la turbidez del producto dando lugar a un enturbiamiento de una formulación que, en caso contrario, sería transparente.

- El documento WO95/00105 divulga una formulación de laca para pulverizar con bomba que contiene de 0,5 a 15 por ciento en peso de un sulfopoliéster lineal dispersable en agua o disipable en agua que tiene una Tg de 40 °C a 500 °C y una viscosidad inherente de 0,24 a 0,60 dl/g que contiene unidades repetitivas de 20 a 26 por ciento en moles de 5-sodiosulfoisofalato de dimetilo y 74 a 80 por ciento en moles de ácido isoftálico, en base a 100 por ciento en moles de ácido dicarboxílico; 10 a 30 por ciento en moles de 1,4-diclohexanodimetanol y 70 a 90 por ciento en moles de dietilenglicol, en base a 100 por ciento en moles de diol; y hasta 60 por ciento en peso de un alcohol. Las formulaciones de laca para pulverizar con bomba son transparentes, tienen un tiempo de secado y retención del rizo mejorados, y presentan menos de 20 NTU, que es una medida de turbidez, incluso a concentraciones de alcohol de hasta 60 por ciento en peso.
45

Por consiguiente, existe la necesidad de un sulfopoliéster que sea dispersable en agua o que se pueda disipar en agua que sea adecuado para dichas formulaciones de laca con tiempos de secado más rápidos que tengan una baja tendencia a flocular y tengan una claridad mejorada menor de 20 NTU.

50 Sumario de la invención

- De forma resumida, un aspecto de la presente invención es un sulfopoliéster dispersable en agua que tiene una viscosidad inherente de 0,24 a 0,60 dl/g – medida a 23 °C usando 0,5 gramos del polímero por 100 ml de un disolvente que consiste en 60% en peso de fenol y 40% en peso de tetracloroetano – que comprende unidades repetitivas de resto del producto de reacción de 20 a 26 por ciento en moles de 5-sodiosulfoisofalato de dimetilo y 74 a 80 por ciento en moles de ácido isoftálico, en base a 100 por ciento en moles del 5-sodiosulfoisofalato de dimetilo y ácido isoftálico, y 10 a 30 por ciento en moles de 1,4-diclohexanodimetanol y 90 a 70 por ciento en moles de dietilenglicol, en base a 100 por ciento en moles del 1,4-diclohexanodimetanol y dietilenglicol, y en el que el sulfopoliéster tiene una concentración de titanio medida como metal menor de 27 ppm, en base a la cantidad de
55

sulfopoliéster, una acidez de 0,010 a 0,085 miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, un pH de 3,0 a 6,0, y la concentración del compuesto básico es menor de 0,0258 equivalentes / kg de sulfopoliéster, midiéndose dicha acidez y pH en una dispersión de sulfopoliéster al 20% en agua desmineralizada.

5 Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un sulfopoliéster dispersable en agua que comprende añadir una cantidad previamente determinada de titanio a los reaccionantes de modo que el sulfopoliéster producto contiene menos de 27 ppm de titanio, medido como metal, en base a la cantidad de sulfopoliéster.

10 Otro aspecto de la presente invención es una dispersión acuosa que comprende de 0,001% en peso a 35% en peso de un sulfopoliéster, en el que dicha dispersión tiene una concentración de titanio, medida como metal, menor de 27 ppm en base a la cantidad de sulfopoliéster.

Aun otro aspecto de la presente invención es una formulación de laca que comprende: (a) de 0,5 a 60% en peso de la dispersión acuosa descrita antes y (b) hasta 55% en peso de alcohol de un alcohol monohidroxilado de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, estando los porcentajes en peso basados en el peso total de los constituyentes de la formulación de laca.

15 Descripción detallada de la invención

20 Un aspecto de la presente invención es un sulfopoliéster dispersable en agua que tiene una viscosidad inherente de 0,24 a 0,60 dl/g. La viscosidad inherente del sulfopoliéster se mide a 23 °C usando 0,50 gramos del polímero por 100 ml de un disolvente que consiste en 60% en peso de fenol y 40% en peso de tetracloroetano. El sulfopoliéster dispersable en agua contiene unidades repetitivas de un sulfomonómero difuncional, al menos un ácido dicarboxílico, y al menos un diol. El sulfopoliéster contiene de 20 a 26 por ciento en moles de 5-sodiosulfoisofalato de dimetilo y de 74 a 80 por ciento en moles de ácido isoftálico, en base a 100 por ciento en moles del sulfomonómero difuncional y ácido dicarboxílico. El componente diol del sulfopoliéster contiene de 10 a 30 por ciento en moles de 1,4-diclohexanodimetanol y de 90 a 70 por ciento en moles de dietilenglicol, en base a 100 por ciento en moles de diol. El sulfopoliéster de la presente composición tiene una concentración de titanio menor de 27 ppm, medida como metal, en base a la cantidad de sulfopoliéster y una acidez de 0,010 a 0,085 miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, un pH de 3,0 a 6,0, y la concentración del compuesto básico es menor de 0,0258 equivalentes / kg de sulfopoliéster, midiéndose dicha acidez y pH en una dispersión de sulfopoliéster al 20% en agua desmineralizada.

30 De forma ventajosa, se ha descubierto de forma inesperada que se pueden preparar dispersiones acuosas a partir del sulfopoliéster de la presente invención que tienen tiempos de floculación, determinados por el procedimiento de floculación acelerado, mayores de 4 horas.

35 Las condiciones generales de reacción para preparar un sulfopoliéster dispersable en agua o disipable en agua que tiene una viscosidad inherente de 0,24 a 0,60 dl/g que contiene unidades repetitivas de resto del producto de reacción de 20 a 26 por ciento en moles de 5-sodiosulfoisofalato de dimetilo y de 74 a 80 por ciento en moles de ácido isoftálico, en base a 100 por ciento en moles del 5-sodiosulfoisofalato de dimetilo y el ácido isoftálico, y 10 a 30 por ciento en moles de 1,4-diclohexanodimetanol y 90 a 70 por ciento en moles de dietilenglicol, en base a 100 por ciento en moles del 1,4-diclohexanodimetanol y dietilenglicol se describen en la patente de Estados Unidos número 5 660 816. Composiciones de sulfopoliéster dispersable en agua están disponibles de Eastman Chemical Company, Kingsport, Tennessee con el nombre comercial de EASTMAN AQ®48.

40 En la preparación del sulfopoliéster dispersable en agua de la presente invención que tiene los anteriores constituyentes, ácido carboxílico y diol, se siguen las condiciones generales de reacción descritas en la patente de Estados Unidos número 5 660 816 con la siguiente excepción. Se añade una cantidad predeterminada de una composición o compuesto que reduce el pH durante al menos una etapa del proceso de polimerización que incluye las etapas de: 1) mezcla inicial de los reaccionantes; 2) esterificación o transesterificación de los reaccionantes para preparar un oligómero o monómero; y 3) policondensación del monómero éster. Se sobreentiende que la expresión "al menos una etapa" incluirá añadir el compuesto o composición que reduce el pH a cualquier combinación de etapas durante el proceso. La cantidad de compuesto o composición que reduce el pH añadida al proceso durante una cualquiera de estas etapas se determina fácilmente por un experto en la técnica y depende del tipo y concentración del compuesto o composición que reduce el pH. De preferencia, el compuesto o composición que reduce el pH se añade durante la etapa (1), es decir, en la mezcla inicial de los reaccionantes y antes de la esterificación o transesterificación.

55 Los compuestos o composiciones que reducen el pH adecuados pueden reducir el pH, como se mide en una dispersión al 20% en peso de sulfopoliéster en agua desmineralizada e incluyen HCl, HBr, HI, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, ácidos sulfónicos, ácido sulfuroso, hidrogenosulfato sódico, sulfato sódico y sus mezclas. Compuestos o composiciones que reducen el pH preferentes incluyen hidrogenosulfato sódico, H₂SO₄, sulfato sódico y sus mezclas. El ácido añadido puede tener una concentración que varíe de 3 a 100% en peso, preferentemente de 3 a 40% en peso, más preferentemente de 5 a 20% en peso y, lo más preferente de 5 a 10% en peso. Sin embargo, un experto en la técnica comprenderá que la concentración de compuestos o composiciones que reducen el pH es

secundaria y puede haber cualquier concentración para conseguir la acidez y/o pH deseados de la dispersión preparada a partir del sulfopoliéster.

Lo deseable es que la acidez del sulfopoliéster preparado por el procedimiento anterior, medida en miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, varíe de 0,010 a 0,085, preferentemente de 0,010 a 0,060, y más preferentemente de 0,019 a 0,040. La acidez del sulfopoliéster, medida en miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, se determina dispersando primero el sulfopoliéster en agua. La dispersión puede contener 20% en peso del sulfopoliéster. La dispersión se prepara calentando el agua hasta 40 ° a 500 °C y añadiendo el sulfopoliéster con agitación rápida y manteniendo la temperatura en este intervalo hasta que el sulfopoliéster esté dispersado en el agua. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, la dispersión de sulfopoliéster se valora con una normalidad conocida de 0,05 a 0,1 de hidróxido sódico en agua y, preferentemente, usando una solución 0,05 N. El punto final de la valoración se determina de forma potenciométrica.

Otro aspecto de la presente invención es el procedimiento para preparar el sulfopoliéster dispersable en agua que tiene una viscosidad inherente de 0,24 a 0,60 dl/g –medida a 23 °C usando 0,5 gramos del polímero por 100 ml de un disolvente que consiste en 60% en peso de fenol y 40% en peso de tetracloroetano– que comprende unidades repetitivas de resto del producto de reacción de 20 a 26 por ciento en moles de 5-sodiosulfoisofталato de dimetilo y de 74 a 80 por ciento en moles de ácido isoftálico, en base a 100 por ciento en moles del 5-sodiosulfoisofталato de dimetilo y ácido isoftálico, y de 10 a 30 por ciento en moles de 1,4-diclohexanodimetanol y de 90 a 70 por ciento en moles de dietilenglicol, en base a 100 por ciento en moles del 1,4-ciclohexanodimetanol y dietilenglicol y que tiene una concentración de titanio, medida como metal, menor de 27 ppm, en base a la cantidad de sulfopoliéster, una acidez de 0,010 a 0,085 miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, un pH de 3,0 a 6,0 y la concentración del compuesto básico es menor de 0,0258 equivalentes / kg de sulfopoliéster, midiéndose dicha acidez y pH en una dispersión de sulfopoliéster al 20% en agua desmineralizada. Las condiciones generales del procedimiento para preparar el sulfopoliéster que tiene una concentración de titanio menor de 27 ppm, en base a la cantidad de sulfopoliéster, se describen en la patente de Estados Unidos número 5 660 816, con la siguiente excepción. La cantidad de titanio, medida como metal, añadida a los reaccionantes y presente en el sulfopoliéster producto resultante es menor de 27 partes por millón (ppm), en base a la cantidad de sulfopoliéster. Lo deseable es que la cantidad de titanio, medida como metal, añadida a los reaccionantes y presente en el sulfopoliéster producto resultante varíe de 5 ppm a 27 ppm, y más preferentemente, de 15 ppm a 25 ppm.

La acidez del sulfopoliéster varía de 0,010 a 0,085, y preferentemente de 0,019 a 0,060, y más preferentemente de 0,019 a 0,040 medida en miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster. La acidez del sulfopoliéster se mide en una dispersión de sulfopoliéster al 20% en peso en agua desmineralizada.

El pH del sulfopoliéster varía de 3,0 a menos de 6,0, preferentemente de 3,5 a 5,95, y más preferentemente de 3,8 a 5,95. El pH del sulfopoliéster se mide en una dispersión de sulfopoliéster al 20% en peso en agua desmineralizada.

La cantidad de compuesto básico añadida al procedimiento de preparación del sulfopoliéster es menor de 0,0258 equivalentes / kg de sulfopoliéster, y preferentemente menor de 0,0200, y más preferentemente es menor de 0,010 equivalentes de compuesto básico / kg de sulfopoliéster. Se sobreentiende que los intervalos de concentración anteriores de compuesto que reduce el pH, de pH y de cantidad de compuesto básico añadida al sulfopoliéster incluyen todos los intervalos y concentraciones entre los enumerados de forma explícita. Por otro lado, se sobreentiende que la acidez, el pH y la cantidad de compuesto básico añadida al sulfopoliéster se pueden ajustar de forma independiente dentro de sus respectivos intervalos o concentraciones.

Una composición deseable de sulfopoliéster tiene una acidez de 0,010 a 0,085 miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, el pH varía de 3,0 a 6,0, y la concentración del compuesto básico es menor de 0,0258 equivalentes / kg de sulfopoliéster. De forma más deseable, la composición de sulfopoliéster tiene una acidez que varía de 0,019 a 0,060 miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, un pH de 3,5 a 5,95, y la concentración del compuesto básico es menor de 0,0200 equivalentes / kg de sulfopoliéster. Lo más deseable, la composición de sulfopoliéster tiene una acidez de 0,019 a 0,040 miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, un pH de 3,8 a 5,95, y la concentración del compuesto básico es menor de 0,0100 equivalentes / kg de sulfopoliéster, midiéndose la acidez y el pH del sulfopoliéster en una dispersión de sulfopoliéster al 20% en peso en agua desmineralizada y la cantidad de compuesto básico se añade al procedimiento de preparación de sulfopoliéster.

Otro aspecto de la presente invención es una dispersión acuosa que comprende de 0,001% en peso hasta 35% en peso de un sulfopoliéster de la presente invención, en el que la dispersión acuosa tiene una concentración de titanio, medida como metal, menor de 27 ppm, en base a la cantidad de sulfopoliéster, y una acidez de 0,010 a 0,085 medida en miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, un pH de 3,0 a 6,0, medido como dispersión de sulfopoliéster al 20% en peso en agua desmineralizada, y una concentración de compuesto básico añadido al procedimiento de preparación del sulfopoliéster menor de 0,0258 equivalentes / kg de sulfopoliéster. De forma ventajosa, la dispersión (dispersiones) acuosa(s) de la presente invención tiene(n) un tiempo de floculación, determinado por el procedimiento de floculación acelerado mayor de 4 horas, y preferentemente, mayor de 7 horas.

En consecuencia, en aras de la brevedad, las dispersiones acuosas preparadas a partir de los sulfopoliésteres respectivos descritos antes incluyen también dispersiones que tienen: 1) concentraciones preferentes de ácido de

0,010 a 0,085 miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, concentraciones de ácido más preferentes de 0,019 a 0,060 miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, y las concentraciones de ácido más preferentes de 0,019 a 0,040 miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster; 2) concentraciones preferentes de titanio, medidas como metal, de 5 a 27 ppm, y concentraciones más preferentes de titanio de 15 a 25 ppm, en base a la cantidad de sulfopoliéster; y 3) i) una acidez preferente de 0,010 a 0,085 miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, un pH de 3,0 a 6,0, una concentración de compuesto básico menor de 0,0258 equivalentes / kg de sulfopoliéster, ii) una acidez más preferente de 0,019 a 0,060 miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, un pH de 3,5 a 5,95 y una concentración de compuesto básico menor de 0,020 equivalentes / kg de sulfopoliéster, y iii) la acidez más preferente de 0,019 a 0,040 miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster, un pH de 3,8 a 5,95 y una concentración de compuesto básico menor de 0,010 equivalentes / kg de sulfopoliéster, midiéndose la acidez y el pH como una dispersión de sulfopoliéster al 20% sulfopoliéster en agua desmineralizada y la base se añade al sulfopoliéster durante el procedimiento de preparación. En una realización preferente, la base es acetato sódico.

Lo deseable es que el agua sea agua desmineralizada, tal como agua destilada o desionizada, que tenga una temperatura de 30 °C a 60 °C. De preferencia, el agua tiene una temperatura de 40 °C a 55 °C, más preferentemente, de 40 °C a 50 °C, y lo más preferente, de 40 °C a 45 °C.

Otro procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de sulfopoliéster que tengan una acidez de 0,010 a 0,085 medida en miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster incluye las etapas de: proporcionar una cantidad predeterminada del sulfopoliéster EASTMAN AQ@48 disponible de Eastman Chemical Company; mezclar una cantidad predeterminada de agua con una cantidad predeterminada de ácido para formar una solución ácida; y añadir el sulfopoliéster a la solución ácida para producir una dispersión acuosa que tenga hasta 35% en peso del sulfopoliéster para producir una dispersión que tenga una acidez de 0,010 a 0,085 medida como miliequivalentes de H^+ / gramo de sulfopoliéster. Sería deseable que el ácido añadido para preparar la dispersión acuosa al 35% en peso se seleccione del grupo que consiste en HCl, HBr, HI, $HClO_4$, H_2SO_4 , HNO_3 , hidrogenosulfato sódico, ácidos sulfónico, acético, fosfórico, fosforoso, sulfuroso, tricloroacético, salicílico, ftálico, láctico, yódico, fórmico, cítrico, tartárico y cloroacético. Ácidos preferentes son HCl, hidrogenosulfato sódico, H_2SO_4 , fosfórico, acético, salicílico, láctico, fórmico, tartárico y cítrico. Más preferentemente, el ácido añadido a la dispersión acuosa se selecciona de hidrogenosulfato sódico, ácido sulfúrico y sus mezclas.

Otro aspecto de la presente invención es una formulación de laca que comprende de 0,5 a 60% en peso, preferentemente de 1,0 a 45% en peso, más preferentemente de 5 a 40% en peso de la(s) dispersión(es) acuosa(s) de sulfopoliéster de la presente invención y hasta 55% en peso de alcohol monohidroxilado de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, en el que el porcentaje en peso está basado en el peso total de los constituyentes en la formulación de laca. La formulación de laca tiene preferentemente una turbidez menor de 20 NTU.

Como fuente de agua se prefiere agua destilada o desionizada puesto que el agua corriente contiene por lo general iones que pueden precipitar el componente sulfopoliéster. De preferencia, se usa una mezcla de agua/alcohol en la que el alcohol está presente en una cantidad menor de 55% en peso en base al peso de la formulación de laca. El alcohol proporciona un secado más rápido de la formulación sobre el cabello al compararla con formulaciones preparadas solo con agua como vehículo líquido. El alcohol es un alcohol monohidroxilado de cadena lineal o ramificada alifático que tiene de 2 a 4 átomos de carbono. Los alcoholes que se prefieren son isopropanol y etanol. Sin embargo, si se usan otros ingredientes adicionales en la formulación de laca para pulverizar con bomba, la cantidad del vehículo líquido se reducirá de forma proporcional.

Por ejemplo, la formulación de laca puede contener además de 0,5 a 10% en peso de un polímero o resina común soluble en agua, dispersable en agua, soluble en agua/alcohol o dispersable en agua/alcohol. Un experto en la técnica reconocerá que algunas resinas comunes ácidas requieren la neutralización con una base, tal como aminometilpropanol, para ser solubles en mezclas de agua-alcohol. El término "soluble en agua" se refiere a cualquier material que tenga una solubilidad de al menos 1 gramo por 100 gramos de agua, es decir, 1%, preferentemente una solubilidad de al menos 5% en peso y deberá ser soluble o dispersable de cualquier otro modo en el vehículo líquido. Por el contrario, el término "insoluble en agua" se refiere a sustancias que son insolubles a un nivel menor de 1 gramo por 100 gramos de agua, es decir, menor de 1% en peso. La solubilidad o la dispersabilidad se determinan en condiciones ambientales (por ejemplo, a una temperatura de 25 °C y presión atmosférica). De preferencia, el polímero o resina común soluble en agua o soluble en agua/alcohol tiene un peso molecular promedio en peso de 1000 a 2 000 000 y se prepara a partir de al menos un monómero de vinilo seleccionado del grupo que consiste en alquil vinil éteres, acrilatos de alquilo, ésteres de vinilo, n-vinil lactamas, alquil acrilamidas, semiésteres vinílicos/semiamidas, semiésteres de anhídrido maleico y vinil pirrolidona, ácido acrílico, ácido crotónico, ácido metacrílico y ésteres de ácido crotónico y ácido metacrílico y sus mezclas. El polímero o resina soluble en agua se describe con más detalle en la patente de Estados Unidos número 5 662 893, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia. Los polímeros solubles en agua/alcohol o dispersables en agua/alcohol incluyen copolímero de octilacrilamida/acrilatos/metacrilato de butilaminoetilo neutralizado con una base tal como aminometilpropanol. Los polímeros solubles en agua, solubles en agua/alcohol o dispersables en agua/alcohol se usan a un nivel de 0,5% a 10% en peso, por lo general de 0,5% a 5% en peso, y preferentemente de 0,5% a 4% en peso de la formulación total. El peso molecular promedio en peso de los polímeros no es crítico pero por lo general varía de 1000 a 2 000 000.

5 Cuando la formulación de laca se usa en la forma de un pulverizador de aerosol, la formulación de aerosol incluirá un propulsor. El propulsor puede ser cualquier gas licuable usado convencionalmente para aerosoles. Ejemplos de materiales que son adecuados como propulsores son clorodifluorometano, 1,1-difluoroetano, monoclorodifluorometano, éter dimetílico, hidrocarburos C₁-C₄ tales como metano, etano, propano, n-butano e isobutano, y sus mezclas. También se pueden usar para obtener aerosoles que tengan una inflamabilidad reducida gases solubles en agua tales como éter dimetílico, dióxido de carbono y/u óxido nitroso. De preferencia, el propulsor es 1,1-difluoroetano, éter dimetílico o sus combinaciones. La cantidad de propulsor varía de forma típica de 10 a 55 por ciento en peso, en base al peso total de la composición. Sin embargo, la cantidad total de propulsor y alcohol no superará el 55% en peso.

10 La formulación de laca también puede contener una diversidad de otros componentes opcionales adecuados para hacer las formulaciones más aceptables. Tales otros ingredientes opcionales son bien conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, la formulación de laca de la presente invención puede incluir también de 0,01 a 3% en peso, preferentemente de 0,1 a 1% en peso de un compuesto de silicona no volátil u otro agente acondicionador; preferentemente un agente acondicionador emulsionable, insoluble en agua. El compuesto de silicona no volátil preferente es dimeticona copoliol. Dimeticona copoliol se añade a la formulación de la presente invención en una cantidad suficiente para proporcionar una buena dispersión de las gotitas de la formulación de laca sobre el cabello y mejorar el peinado.

20 Las formulaciones acuosas de la presente invención también pueden contener los adyuvantes convencionales de laca en cantidades que variarán por lo general de 0,01 a 2% en peso y preferentemente de 0,1% a 1% en peso. Entre los aditivos que se pueden usar se encuentran plastificantes como glicoles, ésteres de ftalato y glicerina; siliconas; emolientes; lubricantes y potenciadores de penetración tales como diversos compuestos de lanolina; hidrolizados de proteínas y otros derivados de proteínas; aductos de etileno y polioxietileno colesterol; pigmentos, tintes y otros colorantes; y perfumes.

25 La presente invención se ilustra con más detalle por los ejemplos específicos presentados a continuación. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos se dan en base en peso, a no ser que se indique de otro modo.

Ejemplo 1

30 Se preparó un sulfopoliéster de acuerdo con la presente invención añadiendo 1,4-diclohexanodimetanol, dietilenglicol, ácido 5-sodiosulfoisoftálico y ácido isoftálico a un recipiente y agitando para proporcionar una mezcla uniforme. Se añadió acetato sódico a la mezcla en una relación de 1,633 g por gramo (0,043 moles de acetato sódico /kg de sulfopoliéster) (rendimiento teórico). Se añadió una cantidad de ácido sulfúrico al 8% a la mezcla para proporcionar 0,00435 meq de H⁺/g de sulfopoliéster en base al rendimiento teórico. Se añadió al recipiente como catalizador una cantidad de isopropóxido de titanio (IV) (equivalente a 50 ppm de Ti metálico en base al peso del sulfopoliéster). La transesterificación se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y a una temperatura de aproximadamente 210 ° a 230 °C durante un período de aproximadamente 4 horas. La policondensación se llevó a cabo a 266,65 Pa (2 mmHg) a 270 °C durante varias horas. La adición del ácido no causó ningún cambio como se pone de manifiesto por la ausencia de materia negra en forma partículas en el sulfopoliéster.

Ejemplo comparativo 2

Se preparó un sulfopoliéster como se describe antes en el Ejemplo 1, salvo porque no se añadió al sulfopoliéster ácido sulfúrico adicional. Los datos de color del sulfopoliéster se proporcionan a continuación en la Tabla 1.

40 Tabla 1

Ejemplo nº	Color		
	L*	a*	b*
1	67,17	-0,07	12,31
Comparativo 2	64,57	0,02	12,66

Ejemplos comparativos 3 y 4

45 Se dispersaron en agua calentada hasta 44 °C y 54 °C muestras seleccionadas de un sulfopoliéster producido por el procedimiento del Ejemplo 2 anterior para preparar dispersiones que tenían una concentración del 30% en peso de sulfopoliéster. Se midió la acidez de las dispersiones preparadas a 44 °C por valoración usando solución de hidróxido sódico. Cada dispersión de sulfopoliéster se almacenó a temperatura ambiente y se observó cada día para determinar el tiempo hasta que se produce la floculación. Además, se usó cada dispersión el mismo día de su preparación para preparar una solución hidroalcohólica que contenía 5% en peso sulfopoliéster y 55% en peso de etanol. Se midió la turbidez en NTU usando un turbidímetro de laboratorio Hach 2100N IS usando el procedimiento proporcionado por el fabricante del instrumento. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo n°	Sulfopoliéster AQ al 30% en agua		Mezcla de AQ al 5% y etanol al 55%		
	Acidez (meq/g) 44 °C	Tiempo hasta floculación (días)		Turbidez (NTU)	
		44 °C	54 °C	44 °C	54 °C
3	0,015	6	0	11	28*
4	0,014	5	0	17	30*

* Contiene precipitado.

Ejemplos 5 a 16

- 5 Para los Ejemplos 5 a 14, se dispersaron en agua calentada hasta 44 °C y 54 °C muestras seleccionadas de un sulfopoliéster producido por el procedimiento del Ejemplo 1 anterior con el fin de preparar dispersiones que tenían una concentración del 30% en peso de sulfopoliéster. Para los Ejemplos 15 y 16 se produjo el sulfopoliéster por el procedimiento del Ejemplo 1, salvo porque la cantidad de ácido sulfúrico al 8% añadida fue de 0,0210 meq de H⁺/g de sulfopoliéster. Se midió la acidez de las dispersiones preparadas a 44 °C por valoración usando solución de hidróxido sódico. Cada dispersión se observó para determinar el tiempo hasta que se produce la floculación.
- 10 Además, se usó cada dispersión el mismo día de su preparación para preparar una solución hidroalcohólica que contenía 5% en peso sulfopoliéster y 55% en peso de etanol. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo n°	Sulfopoliéster AQ al 30% en agua		Mezcla de AQ al 5% y etanol al 55%		
	Acidez (meq/g) 44 °C	Tiempo hasta floculación (días)		Turbidez (NTU)	
		44 °C	54 °C	44 °C	54 °C
5	0,018	20	5	5	34
6	0,019	24	8	5	11
7	0,020	30	5	5	37
8	0,019	22	3	5	44
9	0,018	18	3	6	46
10	0,020	40	12	5	8
11	0,017	12	0	6	43*
12	0,017	11	0	6	23*
13	0,017	13	0	6	23*
14	0,017	13	2	7	79
15	0,049	>140	>31	13	23
16	0,039	>132	>31	11	16

* Contiene precipitado.

- 15 Estos resultados muestran el beneficio de preparar un sulfopoliéster o dispersión de un sulfopoliéster que tenga una acidez mayor de 0,030 meq de H⁺/gramo de sulfopoliéster, en particular, en una formulación de laca. En consecuencia, añadir ácido al sulfopoliéster durante la producción o aumentar de cualquier otro modo la acidez del sulfopoliéster, o aumentar la acidez de la dispersión, aumenta el tiempo hasta que se produce la floculación.

Ejemplo 17

- 20 Se preparó como sigue una formulación de laca en aerosol. Se añadió aminometilpropanol (0,27 g de AMP-95) a 30,8 g de SDA-40B anhidro (Alcohol Especialmente Desnaturalizado) y se mezcló. Se añadió Balance 47, una resina de National Starch (1,53 g), lentamente con agitación y se mezcló hasta disolución. En un recipiente separado, se diluyeron 20,6 g de la dispersión de sulfopoliéster/agua del Ejemplo 15, preparada a 54 °C, con 46,9 g de agua. Se

añadió entonces la solución de Balance 47/alcohol a la dispersión de sulfopoliéster con agitación. Esta mezcla (29,0 g) se homogeneizó con 23,6 ml de propulsor éter dimetílico en un recipiente de aerosol de vidrio. La laca en aerosol era transparente y no contenía precipitado.

Ejemplos 18 a 58

- 5 En los siguientes ejemplos, se determinaron los tiempos de floculación usando el procedimiento de floculación acelerado. En la evaluación del sulfopoliéster y dispersiones usando el procedimiento de floculación acelerado, se prepararon dispersiones que tenían una concentración del 20% en peso de sulfopoliéster dispersando una cantidad de un sulfopoliéster, con agitación rápida, en agua calentada hasta aproximadamente 42 °C. Se eligió la concentración del 20% porque la floculación se forma más rápido a una concentración del 20% frente a una dispersión que tiene una mayor concentración de sulfopoliéster. Se vertieron entonces aproximadamente 50 ml de las dispersiones acuosas de sulfopoliéster al 20% en viales que tenían aproximadamente media pulgada (1,27 cm) de diámetro. Los viales se taparon y se dispusieron en un horno a 40 °C. A continuación, se observaron las muestras cada 30 minutos para determinar el tiempo hasta que se produce la floculación.

- 15 En los siguientes ejemplos, se prepararon sulfopoliésteres como se describe en el Ejemplo general 1, salvo porque se añadieron diferentes cantidades del compuesto que reduce el pH, es decir, el ácido, titanio (como metal) y acetato sódico (base). Cada muestra tenía las concentraciones de: titanio, como metal; acetato sódico añadido; y los niveles de acidez medidos, y el pH que se especifican en la Tabla 4. Se prepararon dispersiones que tenían una concentración de 20% en peso de los respectivos sulfopoliésteres y se determinaron los tiempos de floculación para cada una de acuerdo con el procedimiento de floculación acelerado descrito antes. Los resultados se presentan en a
- 20 continuación en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo nº	Ti ¹	NaOAc ²	Acidez ³	pH	Tiempo de floculación ⁴ , horas
*18	50	0,0335	0,010	6,13	2,0
*19	50	0,0335	0,010	6,10	2,0
*20	40	0,0335	0,011	6,09	2,5
*21	39	0,0335	0,010	6,12	2,5
*22	29	0,0335	0,0120	6,03	3,0
23	27	0,0335	0,0115	6,01	3,5 - 4,0
24	23	0,0335	0,0135	5,99	6,5
25	20	0,0335	0,0125	5,94	6,5
26	20	0,0258	0,0125	5,96	6,5
27	20	0,0258	0,0115	5,91	6,5
28	20	0,0258	0,0115	5,91	6,0
29	20	0,0258	0,0115	5,92	6,5
30	20	0,0258	0,0188	5,89	7,0
31	15	0,0258	0,0366	5,5	>42,5
32	14	0,0258	0,0321	5,55	26 - 28
33	21	0,0258	0,0185	6,03	4,0
34	25	0,0335	0,0205	6,05	7,5 - 8,0
*35	50	0	0,0145	5,73	7,0
*36	50	0	0,0155	5,63	38,5 - 80
*37	50	0	0,0290	3,84	>1352
*38	50	0,0335	0,0130	6,17	3,0
*39	50	0,0335	0,0115	5,71	3,5
40	25	0	0,0200	5,51	>84,5
*41	50	0	0,0165	5,85	43,5

(continuación)

Ejemplo nº	Ti ¹	NaOAc ²	Acidez ³	pH	Tiempo de floculación ⁴ , horas
42	25	0	0,0105	5,59	>69
*43	50	0,067	0,0300	6,05	7,5
*44	50	0,0335	0,0220	5,83	4,5
*45	50	0,0335	0,0160	6,13	1,5
*46	50	0,0335	0,0181	5,96	3,0
*47	50	0,0335	0,0193	5,87	3,5
48	50	0,0335	0,0155	5,98	2,5
*49	50	0,0335	0,0135	5,96	2,5
*50	50	0,0335	0,0155	5,49	6
*51	50	0,0335	0,0160	5,33	14
*52	50	0,0335	0,0195	5,20	>1664
53	11	0	0,0715	4,71	>120
54	12	0,0122	0,0415	5,33	>120
55	24	0	0,0325	5,11	>103,5
56	14	0,0146	0,0345	5,38	>24
57	27	0,0146	0,0330	5,44	>24
58	23	0,0122	0,0310	5,38	>24

1 - partes por millón de Ti en base al sulfopoliéster.
 2 - equivalentes de acetato sódico por kg de sulfopoliéster.
 3 - acidez medida en miliequivalentes por gramo de sulfopoliéster.
 4 - en base a una dispersión al 20% en peso preparada usando el sulfopoliéster respectivo.

*No están dentro del ámbito de las reivindicaciones

Ejemplos 59 a 73

5 En los siguientes ejemplos, los sulfopoliésteres de los Ejemplos 34 a 42 y 53 a 58, respectivamente, se formularon como una solución que tenía el 5% en peso del sulfopoliéster especificado y el 55% en peso de etanol. En la Tabla 5 siguiente se proporciona la turbidez para las soluciones, medida en NTU.

Tabla 5

Ejemplo nº	Turbidez, NTU	
	Después de 1 día	Después de 1 semana
59	14	11
*60	15	13
*61	18	12
*62	9	8
*63	16	14
*64	14	14
65	13	9
*66	23	17

(continuación)

Ejemplo n°	Turbidez, NTU	
	Después de 1 día	Después de 1 semana
67	-	8
68	7	10
69	6	6
70	6	6
71	7	-
72	7	-
73	11	-

*No están dentro del ámbito de las reivindicaciones

REIVINDICACIONES

1. Un sulfopoliéster dispersable en agua que tiene una viscosidad inherente de 0,24 a 0,60 dl/g -medida a 23 °C usando 0,5 gramos del polímero por 100 ml de un disolvente que consiste en 60% en peso de fenol y 40% en peso de tetracloroetano- que comprende unidades repetitivas de resto del producto de reacción de 20 a 26 por ciento en moles de 5-sodiosulfoisofalato de dimetilo y 74 a 80 por ciento en moles de ácido isoftálico, en base a 100 por ciento en moles de 5-sodiosulfoisofalato de dimetilo y ácido isoftálico, y 10 a 30 por ciento en moles de 1,4-diclorhexanodimetanol y 90 a 70 por ciento en moles de dietilenglicol, en base a 100 por ciento en moles de 1,4-diclorhexanodimetanol y dietilenglicol, y en el que el sulfopoliéster tiene una concentración de titanio, medida como metal, menor de 27 ppm, en base a la cantidad de sulfopoliéster, una acidez de desde 0,010 a 0,085 miliequivalentes de H⁺ / gramo de sulfopoliéster, un pH de 3,0 a 6,0, y la concentración de un compuesto básico es menor de 0,0258 equivalentes / kg de sulfopoliéster, midiéndose dicha acidez y pH en una dispersión de sulfopoliéster al 20% en agua desmineralizada.
2. El sulfopoliéster de la reivindicación 1, en el que dicha concentración de titanio varía de 5 a menos de 27 ppm, medida como metal, en base a la cantidad de sulfopoliéster.
3. El sulfopoliéster de la reivindicación 1, en el que dicha concentración de titanio varía de 15 a 25 ppm, medida como metal, en base a la cantidad de sulfopoliéster.
4. El sulfopoliéster de la reivindicación 1, en el que dicha acidez varía de 0,019 a 0,060 miliequivalentes de H⁺ / gramo de sulfopoliéster, un pH de 3,5 a 5,95, y la concentración del compuesto básico es menor de 0,0200 equivalentes / kg de sulfopoliéster.
5. El sulfopoliéster de la reivindicación 1, en el que dicha acidez varía de 0,019 a 0,040 miliequivalentes de H⁺ / gramo de sulfopoliéster, un pH de 3,8 a 5,95, y la concentración del compuesto básico es menor de 0,0100 equivalentes / kg de sulfopoliéster.
6. Un procedimiento para la preparación de un sulfopoliéster dispersable en agua de la reivindicación 1 que comprende añadir una cantidad predeterminada de titanio a los reaccionantes, dando como resultado que el sulfopoliéster producto contiene menos de 27 ppm de titanio, medida como metal, en base a la cantidad de sulfopoliéster.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la cantidad de titanio, medida como metal, añadida a los reaccionantes varía de 5 ppm a menos de 27 ppm en base a la cantidad de sulfopoliéster.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, el que la cantidad de titanio, medida como metal, añadida a los reaccionantes varía de 15 ppm a 25 ppm en base a la cantidad de sulfopoliéster.
9. Una dispersión acuosa que comprende de 0,001% en peso a 35% en peso de un sulfopoliéster de la reivindicación 1, en la que dicha dispersión tiene una concentración de titanio, medida como metal, menor de 27 ppm, en base a la cantidad de sulfopoliéster.
10. La dispersión acuosa de la reivindicación 9, en la que dicha dispersión tiene una concentración de titanio, medida como metal, de 5 a menos de 27 ppm, en base a la cantidad de sulfopoliéster.
11. La dispersión acuosa de la reivindicación 9, en la que dicha dispersión tiene una concentración de titanio, medida como metal, de 15 a 25 ppm, en base a la cantidad de sulfopoliéster.
12. Una formulación de laca que comprende:
- de 0,5 a 60% en peso de la dispersión acuosa de la reivindicación 9; y
 - hasta 55% en peso de un alcohol monohidroxilado de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 4 átomos de carbono, en la que los porcentajes en peso están basados en el peso total de los constituyentes de la formulación de laca.
13. La formulación de laca de la reivindicación 12, en la que la concentración de la dispersión acuosa varía de 1,0 a 45% en peso.
14. La formulación de laca de la reivindicación 13, en la que la concentración de la dispersión acuosa varía de 5 a 40% en peso.
15. La formulación de laca de la reivindicación 14, en la que dicha formulación de laca tiene una turbidez menor de 20 NTU.