

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 727**

51 Int. Cl.:

C08G 63/20 (2006.01)

C08G 63/668 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2010 E 10717066 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2427512**

54 Título: **Polímeros peine y su uso en detergentes y productos de limpieza**

30 Prioridad:

07.05.2009 DE 102009020299

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

07.08.2014

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building, Wickhams Cay, P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**MORSCHHAEUSER, ROMAN;
BORCHERS, GEORG y
SCHOLZ, HANS, JUERGEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 483 727 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

Polímeros peine y su uso en detergentes y productos de limpieza

- 5 La invención se refiere a polímeros peine solubles en agua y/o dispersables en agua, que se componen de una cadena principal de polímero que porta brazos laterales de poliéster enlazados a través de grupos éster, estando los brazos laterales de poliéster rematados en los extremos con grupos no iónicos. Estos poliésteres peine se utilizan en detergentes y productos de limpieza en calidad de poliésteres de desprendimiento de la suciedad.
- 10 En el documento US 4.427.557 se describen poliésteres con pesos moleculares en el intervalo de 2.000 y 10.000 g/mol, preparados a partir de los monómeros, etilenglicol (1), polietilenglicol (2) con pesos moleculares de 200 a 1.000 g/mol, ácidos dicarboxílicos aromáticos (3) y sales de metales alcalinos de ácidos dicarboxílicos aromáticos sulfonados (4), y alaba su efecto desprendedor de la suciedad en tejidos de poliéster.
- 15 En el documento US 4.702.857 se reivindican poliésteres a base de etilenglicol, 1,2-propilenglicol o mezclas de los mismos (1), polietilenglicol con al menos 10 unidades de glicol, que está rematado en un extremo con un grupo alquilo de cadena corta, especialmente con un grupo metilo (2), un ácido o éster de ácido dicarboxílico (3) y, opcionalmente, sales de metales alcalinos de ácidos dicarboxílicos aromáticos sulfonados (4).
- 20 El documento US 4.721.580 da a conocer poliésteres con unidades de tereftalato y grupos extremos con contenido en sulfona, en particular grupos extremos sulfoetoxilados $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ y alaba su uso en detergentes y suavizantes.
- 25 El documento US 4.968.451 describe poliésteres con grupos extremos con contenido en sulfona, obtenidos por la copolimerización de alcohol (met)alílico, óxido de alquilenol, ácido arildicarboxílico y glicol $\text{C}_2\text{-C}_4$ y posterior sulfonación.
- 30 En el documento US 5.415.807 se expone que los polímeros de desprendimiento de la suciedad con grupos extremos polietoxi/propoxi sulfonados tienden a la cristalización, de lo que resulta una reducción de los efectos de desprendimiento de la suciedad. El documento enseña que la tendencia a la cristalización de los SRP (siglas inglesas de efectos de desprendimiento de la suciedad) puede ser suprimida por la adición de hidrotropos.
- 35 En el documento US 5.691.298 se reivindican polímeros para el desprendimiento de la suciedad con una cadena principal ramificada, a base de di-o poli-hidroxisulfonatos, unidades de tereftalato y de 1,2-oxialquilenoxi con grupos extremos no iónicos o aniónicos.
- 40 En el documento WO 01/23515 se alaban poliésteres aniónicos y su uso para la limpieza de superficies duras, caracterizados por que los poliésteres contienen grupos extremos con contenido en grupos sulfo. Estos tipos de poliésteres son pegajosos y problemáticos para aplicaciones fijas.
- 45 En el documento EP 1.035.194 se describen poliésteres en forma de peine que tienen grupos rematados en el extremo a base de monoalquil- o dialquil-aminas, alcoholes, ácidos carboxílicos, o grupos con contenido en grupos sulfona, así como su uso en detergentes y productos de limpieza.
- 50 Polímeros de desprendimiento de la suciedad hasta ahora conocidos no son totalmente satisfactorios en sus propiedades relevantes para la aplicación, especialmente con respecto al efecto de desprendimiento de la suciedad, solubilidad en agua, pero también higroscopicidad y consistencia, para su uso en detergentes y productos de limpieza. Con el aumento del grado de sulfonación se producen, además, durante la síntesis de los respectivos poliésteres, viscosidades de fusión fuertemente crecientes y, por lo tanto, considerables problemas de la técnica del procedimiento. En el caso de viscosidades de fusión superiores a 50.000 mPas a 200 °C, se dificulta cada vez más la agitación en el reactor y apenas es ya posible la descarga completa de la masa fundida de polímero del reactor.
- 55 La misión de la presente invención consistía en proporcionar poliésteres para uso en detergentes y productos de limpieza que sean bien solubles en agua, muestren un efecto de desprendimiento de la suciedad muy bueno, sean compatibles con aditivos y coadyuvantes habituales en detergentes y productos de limpieza, se puedan incorporar fácilmente en formulaciones y sean estables frente a la hidrólisis. Deberían ser bien y espontáneamente solubles en agua a temperaturas por debajo de 60 °C y desplegar por completo su efecto en detergentes y productos de limpieza, así como presentar, también en el caso de un consumo reducido de agua de aclarado, un perfil de limpieza y aclarado mejorado.
- Además, estos poliésteres deben presentar viscosidades de 50.000 mPas como máximo a 200 °C.

Se ha encontrado, sorprendentemente, que esta misión se resuelve mediante determinados poliésteres peine, tal como se define a continuación.

- 5 Objeto de la invención son polímeros peine que se componen de una cadena principal de polímero y cadenas laterales de poliéster enlazadas con esta cadena principal de polímero a través de grupos éster, caracterizados
- (i) por que la cadena principal de polímero es un ácido policarboxílico o un copolímero de ácido policarboxílico (A),
 - (ii) por que las cadenas laterales de poliéster contienen los componentes (B1) ácidos dicarboxílicos C_8 , que están eventualmente sulfonados, (B2) dioles y/o poliol-éteres con 2 grupos OH, así como (C) grupos extremos no iónicos de la fórmula $-O(AO)_xR$, en donde A significa etileno, propileno o butileno, x significa un número de 1 a 100, y R significa un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de C;
 - (iii) por que la proporción porcentual de masa total de las cadenas laterales de poliéster B1 + B2 + C es de 80 a 99,9%, preferiblemente de 90 a 99,8%, con especial preferencia de 93 a 99,5%, basado en la masa total del polímero peine;
 - (iv) por que las cadenas laterales de poliéster se obtienen mediante una reacción de esterificación de los componentes B1, B2 y C en la relación en masa B1 + B2 / C de 2:1 a 100:1, preferiblemente de 3:1 a 40:1, más preferiblemente de 4:1 a 15:1.

20 Los polímeros peine de acuerdo con la invención se distinguen por un buen efecto de desprendimiento de la suciedad y una buena capacidad de dispersión. Son bien y espontáneamente solubles en agua a temperaturas por debajo de 60 °C. Es particularmente ventajoso para el proceso de producción que presenten viscosidades de fusión a 200 °C en el intervalo de 1.000 a 50.000 mPas, preferiblemente de 5.000 a 45.000 mPas, de manera particularmente preferida de 15.000 a 35.000 mPas.

25 Las viscosidades de fusión se determinaron con un viscosímetro rotatorio Haake RV2 a 200 °C, así como a 230 °C.

Los pesos moleculares medios numéricos M_n de polímeros peine preferidos de acuerdo con la invención están en el intervalo de 800 a 25.000 g/mol, especialmente de 1.000 a 16.000 g/mol, de manera particularmente preferida de 1.200 a 12.000 g/mol.

Poliésteres peine preferidos de acuerdo con la invención se caracterizan, además, por que presentan un factor de flujo de más de 8, preferiblemente de 10 a 30.

35 Poliésteres peine de acuerdo con la invención preferidos se caracterizan, además, por que presentan un punto de fusión (definido como el máximo del pico de calorimetría diferencial de barrido) de más de 40 °C, preferiblemente de más 50 °C, en particular de más de 55 °C.

Poliésteres peine particularmente preferidos de acuerdo con la invención se caracterizan por que comprenden, además del factor de flujo y el punto de fusión, tal como se definen más arriba, un peso molecular medio numérico M_n de 1.500 a 16.000 g/mol.

40 Los ácidos policarboxílicos (A) se derivan de ácidos policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos poliméricos o bien sus derivados tales como, por ejemplo, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, y sus anhídridos o sus ésteres (ésteres de los ácidos con alcoholes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con cadenas de carbonos lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas con 1 o bien 2 a 22 átomos de carbono), ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido norbornénico. Particularmente preferidos son ácido poliacrílico y ácido polimetacrílico y sus derivados tal como los mencionados anteriormente, así como copolímeros de ácido poliacrílico y anhídrido maleico.

45 Los pesos moleculares medios numéricos de los ácidos policarboxílicos empleados o ácidos policarboxílicos copolímeros pueden oscilar entre 200 y 2.000.000 g/mol, preferiblemente entre 1.000 y 100.000 g/mol, de manera particularmente preferida entre 1.000 y 50.000 g/mol.

Además, el peine principal de polímero puede contener también unidades estructurales que se derivan de otros monómeros vinílicos tales como estireno, acrilamida, α -metilestireno, N-vinilpirrolidona, N-vinilpiridina, N-vinilformamida, N-vinilcaprolactama, acetato de vinilo, ácido acrilamidopropilensulfónico (AMPS), ácido 55 vinilsulfónico, ácido vinilfosfónico, y sus sales de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos y de amonio, en donde la disposición de las unidades estructurales puede ser estadística, alternante o a modo de bloques.

Una forma de realización preferida de la invención son polímeros de peine, en cuyas cadenas laterales el componente (B1) se deriva de:

ácido tereftálico, ácido isoftálico y sus anhídridos o sus ésteres, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico; ácidos sulfoisofálticos, por ejemplo ácido 5-sulfoisofáltico, sus anhídridos, ésteres o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, especialmente sales de litio y de sodio o sales de mono-, di-, tri- o tetra-alquilamonio con radicales alquilo C₁ a C₂₂.

5 Una forma de realización particularmente preferida son poliésteres peine, cuyas cadenas laterales (B1) contienen elementos estructurales que se derivan de ácido tereftálico o tereftalato de dialquilo, en particular tereftalato de dimetilo. Una forma de realización adicional particularmente preferida son poliésteres peine, cuyas cadenas laterales (B1) contienen elementos estructurales que se derivan de ácido 5-sulfoisofáltico o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos.

Una forma de realización preferida de la invención son polímeros peine, en cuyas cadenas laterales el componente (B2) se deriva de:

Etilenglicol, un propanodiol, por ejemplo 1,2-propilenglicol, un butanodiol, por ejemplo 1,2-butilenglicol, un polietilenglicol, por ejemplo dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, un polipropilenglicol o una combinación de los mismos.

Polietilenglicoles (PEG) y polipropilenglicoles pueden presentar masas molares de 200 a 8.000, preferiblemente de 500 a 8.000 g/mol, en particular PEG 200, PEG 300, PEG 400, PEG 500, PEG 600, PEG 750, PEG 800, PEG 1000, PEG 1500, PEG 1850, PEG 2000, PEG 3000, PEG 3350, PEG 4000, PEG 6000, PEG 8000.

Se puede también emplear productos de polimerización a base de propilenglicol, etilenglicol y/o butilenglicol en bloques, en forma de gradiente o también en distribución estadística con masas molares de 90 a 20.000 g/mol, preferiblemente de 200 a 6.000 g/mol.

Una forma de realización preferida de la invención son polímeros peine, en cuyas cadenas laterales, el componente (C) se deriva de un compuesto polialcoxi de la fórmula HO-(AO)_xR, en la que significan A etileno, propileno o butileno, x un número de 2 a 100, preferiblemente de 2 a 40, en particular de 2 a 25, y R alquilo C₁-C₂₀, en particular metilo, etilo, propilo, butilo o aril-C₆-C₃₀-alquenilo tal como triestirilfenilo, por ejemplo trietilenglicolmonometil-éter, trietilenglicolmonobutil-éter, tetraetilenglicolmonometil-éter, pentaetilenglicolmonometil-éter o polietoxilato de triestirilfenol con 10 a 30 unidades de OE.

La preparación de los poliésteres peine tiene lugar según procedimientos en sí conocidos, haciendo reaccionar entre sí los componentes (A), (B1), (B2) y (C) en presencia de un catalizador de esterificación en las relaciones cuantitativas precedentemente indicadas, convenientemente a temperaturas elevadas.

Como catalizador de esterificación entran en consideración: hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos y acetatos de metales alcalinos, óxidos, hidróxidos, carbonatos y acetatos de metales alcalinotérreos, así como sales de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos de ácidos grasos con 6 a 22 átomos de carbono. Además, entran en consideración compuestos de titanio tales como titanatos, estaño metálico y compuestos orgánicos de estaño tales como derivados de mono- y di-alquil-estaño, como catalizadores de esterificación. Preferiblemente, la esterificación/transesterificación se lleva a cabo utilizando polvo de estaño o tetraisopropóxido de titanio como catalizador.

La esterificación o transesterificación se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de 120 a 280 °C, separándose por destilación el condensado de punto de ebullición más bajo resultante (alcoholes o agua) del producto de condensación, preferiblemente a presión reducida de hasta < 0,1 mbar.

Por motivos de la realización de la reacción no prevalece en el polímero diana uniformidad absoluta alguna de sustitución, sino más bien se ha de partir de una determinada amplitud de distribución estadística de la sustitución. Además, determinadas agrupaciones moleculares reactivas se han de considerar también para la reticulación de dos o más cadenas de polímeros para formar una red más o menos compleja.

Los polímeros peine de acuerdo con la invención son de incoloros a amarillentos y sin olor. Son estables frente a la hidrólisis a pH 3 a 8 durante mucho tiempo, se pueden confeccionar bien, son bien solubles en agua y son bien compatibles con detergentes y productos de limpieza comunes.

Confieren a las fibras textiles propiedades de desprendimiento de la suciedad significativamente mejoradas y apoyan esencialmente a la capacidad de desprendimiento de la suciedad de los restantes ingredientes de detergentes frente a las manchas de aceite, grasa o de pintura.

Por lo tanto, objeto de la invención es también el uso de los polímeros peine de acuerdo con la invención como polímeros de desprendimiento de la suciedad en detergentes y productos de limpieza.

Además, puede ser ventajoso el uso de los polímeros peine de acuerdo con la invención en agentes para el

tratamiento posterior para la ropa, por ejemplo en un suavizante.

Con ayuda de poliésteres peine en productos de limpieza para superficies duras, las superficies tratadas pueden ser provistas de forma que repelan la suciedad.

5 Por lo tanto, objeto de la invención son también detergentes y productos de limpieza que contienen los polímeros peine de acuerdo con la invención.

Las formulaciones de detergentes y productos de limpieza en las que se emplean los polímeros peine pueden ser en forma de polvo, gránulos, pasta, gel o líquido. Ejemplos de ellos son detergentes de alta resistencia, detergentes suaves, detergentes para ropa de color, detergente para lana, detergentes para cortinas, detergentes modulares, pastillas detergentes, pastillas de jabón, sales quitamanchas, almidones y jabones fuertes de lavandería, adyuvantes de planchado.

10 Los poliésteres peine de acuerdo con la invención también se pueden emplear en productos de limpieza para el hogar, productos de limpieza de uso general, detergentes para lavavajillas, productos de limpieza de alfombras y de impregnación, productos de limpieza y mantenimiento para suelos y otras superficies duras, p. ej. de material sintético, material cerámico, vidrio.

Ejemplos de productos de limpieza industrial son productos de limpieza y de mantenimiento de material sintético, por ejemplo para carcasas y salpicaderos para automóviles, así como productos de limpieza y mantenimiento de superficies pintadas tales como, por ejemplo, carrocerías de coches.

20 Las formulaciones de detergentes, agentes de mantenimiento y productos de limpieza de acuerdo con la invención, contienen por lo menos 0,1% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 10% en peso y de manera particularmente preferida 0,2 a 3% en peso de los polímeros peine de acuerdo con la invención, referido a los agentes acabados.

25 Las formulaciones se han de adaptar, en función de su aplicación prevista, en su composición al tipo de los materiales textiles a tratar o a lavar o de las superficies a limpiar.

Los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener sustancias constitutivas habituales tales como tensioactivos, emulsionantes, mejoradores de la detergencia, catalizadores y activadores de blanqueo, agentes secuestrantes, inhibidores del engrisamiento, inhibidores de transferencia de color, agentes de fijación de colorantes, enzimas, abrillantadores ópticos y componentes de reblandecimiento. Además, las formulaciones o partes de la formulación en el sentido de la invención pueden colorearse y/o perfumarse de manera preestablecida en el sentido de la invención por los colorantes y/o fragancias.

30

35 La concentración total de tensioactivos en la formulación de detergente y producto de limpieza acabada puede ser de 1 a 99% en peso, preferiblemente de 5 a 80% en peso. Los tensioactivos utilizados pueden ser aniónicos, no iónicos, anfóteros y catiónicos. Se pueden utilizar también mezclas de los tensioactivos mencionados. Formulaciones de detergentes y productos de limpieza preferidos contienen tensioactivos aniónicos y/o no iónicos y sus mezclas con otros tensioactivos.

40 Como tensioactivos aniónicos entran en consideración sulfatos, sulfonatos, carboxilatos, fosfatos y mezclas de los mismos. Cationes adecuados son en este caso metales alcalinos tales como, p. ej., sodio, potasio o metales alcalinotérreos tales como, p. ej., calcio o magnesio, así como amonio, compuestos de amonio sustituido, incluidos cationes de mono-, di- o tri-etanolamonio y mezclas de los mismos. Los siguientes tipos de tensioactivos aniónicos son de particular interés y se describen ampliamente en el documento EP 1 035 194 A2:

45 alquilestersulfonatos, alquil-sulfatos, alquiléter-sulfatos, alquibencenosulfonatos, alquenilbencenosulfonatos, alcanosulfonatos y jabones.

En calidad de tensioactivos no iónicos entran en consideración, por ejemplo, los siguientes compuestos que se describen con detalle en el documento EP 1 035 194 A2: condensados de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) y poli(óxido butileno) de alquilfenoles;

50 productos de condensación de alcoholes alifáticos con aprox. 1 a aprox. 25 mol de óxido de etileno;

productos de condensación de óxido de etileno con una base hidrófoba, formada por la condensación de óxido de propileno con propilenglicol;

55 productos de condensación de óxido de etileno con un producto de reacción de óxido de propileno y etilendiamina;

tensioactivos no iónicos semi-polares;

amidas de ácidos grasos;

alquil- y alquenil-oligoglicósidos, así como poliglicol-ésteres de ácidos grasos o poliglicol-ésteres de aminas grasas, en cada caso con 8 a 20, preferiblemente 12 a 18 átomos de C en el resto alquilo graso, triglicamidas alcoxiladas, éteres mixtos o formilos mixtos, alquiloligoglicósidos, alqueniloligoglicósidos, N-alquilglucamidas de

- ácidos grasos, óxidos de fosfina, dialquilsulfóxidos e hidrolizados de proteínas; tensioactivos anfóteros o bien de iones híbridos. Tensioactivos catiónicos adecuados son sales de amonio cuaternario sustituidas o no sustituidas, de cadena lineal o ramificadas, como se describe con detalle en el documento EP 1 035 194 A2. emulsionantes entran en consideración: productos de adición de 0 a 30 mol de óxido de alquileo, en particular óxido de etileno, propileno y/o butileno en alcoholes grasos lineales o ramificados, saturados o insaturados, con 8 a 22 átomos de C, en ácidos grasos con 12 a 22 átomos de C, en alquiflenoles con 8 a 15 átomos de C en el grupo alquilo y en ésteres de sorbitán; monoésteres y diésteres de ácidos grasos (C₁₂-C₁₈) de productos de adición de 0 a 30 mol de óxido de etileno en glicerol; monoésteres y diésteres de glicerol y monoésteres y diésteres de sorbitán de ácidos grasos saturados e insaturados con 6 a 22 átomos de carbono y eventualmente sus productos de adición de óxido de etileno; productos de adición de 5 a 60 mol, preferiblemente de 15 a 60 mol de óxido de etileno en aceite de ricino y/o aceite de ricino endurecido; ésteres de polioliol y, en particular, de poliglicerol tales como, p. ej., polirricinoleato de poliglicerol y poli-12-hidroxiestearato de poliglicerol.
- Otras sustancias constitutivas de detergentes y productos de limpieza, que pueden estar contenidas en la presente invención incluyen mejoradores de la detergencia inorgánicos y/u orgánicos para reducir la dureza del agua, y se describen en detalle en el documento EP 1 035 194 A2.
- Las composiciones detergentes y de productos de limpieza de la presente invención pueden contener eventualmente uno o más agentes de blanqueo convencionales, así como activadores o estabilizadores, en particular peroxiácidos, que no reaccionan con los poliésteres de acuerdo con la invención. Se describen en detalle en el documento EP 1 035 194 A2.
- Las composiciones detergentes y de productos de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener una o más enzimas convencionales. Tales enzimas son, p. ej. lipasas, amilasas, proteasas, celulasas, pulinasas, cutinasas, peroxidases. De proteasas están disponibles BLAP®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Esperase®, Savinase® Purafect®, OxP y/o Duraxym®, de amilasas, Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® y/o Purafect® OxAm, de lipasas, Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® y/o Lipozym®. Se describen con detalle en el documento EP 1 035 194 A2.
- En calidad de inhibidores del engrisamiento entran en consideración carboximetil-celulosa, metil-celulosa, hidroxialquil-celulosa, metilhidroxietil-celulosa, metilhidroxipropil-celulosa, metilcarboximetil-celulosa y polivinilpirrolidona.
- También entran en consideración inhibidores de transferencia de color, por ejemplo, N-óxidos de poliamina tales como, por ejemplo, poli-(4-vinilpiridin-N-óxido), p. ej., Chromabond S-400, razón social ISP; polivinilpirrolidona, p. ej. Sokalan® HP 50/razón social BASF, y copolímeros de N-vinilpirrolidona con N-vinilimidazol, y eventualmente otros monómeros.
- La invención también incluye detergentes y productos de limpieza que contienen fijadores de colorantes como sustancias activas, por ejemplo fijadores de colorantes que se obtienen por reacción de dietilentriamina, diciandiamida y ácido amidosulfúrico, aminas con epiclorhidrina, por ejemplo dimetilaminopropilamina y epiclorhidrina o dimetilamina y epiclorhidrina o diciandiamida, formaldehído y cloruro de amonio, o diciandiamida, etilendiamina y formaldehído o cianamida con aminas y formaldehído o poliaminas con cianamidas y ácido amidosulfúrico o cianamidas con aldehídos y sales de amonio, pero también poliamina-N-óxidos tales como, por ejemplo, poli-(4-vinilpiridin-N-óxido), p. ej., Chromabond® S-400, razón social ISP; polivinilpirrolidona, p. ej. Sokalan® HP 50/razón social BASF, y copolímeros de N-vinilpirrolidona con N-vinilimidazol, y eventualmente otros monómeros.
- Los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener formadores de complejos, por ejemplo aminocarboxilatos tales como tetra-acetato de etilendiamina, triacetato de N-hidroxietilendiamina, nitrilotriacetato, tetrapropionato de etilendiamina, hexa-acetato de trietilentetra-amina, penta-acetato de dietilentriamina, tetra-acetato de ciclohexanodiamina, fosfonatos, por ejemplo azacicioheptanodifosfonato, sal de Na, pirofosfatos, ácido etidróico (ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico, ácido 1-hidroxietilan-1,1-difosfónico, ácido acetofosfónico) y sus sales, aminofosfonatos tales como etilendiaminotetrakis (metilfosfonato), dietilentriaminopentakis (metilfosfonato), ácido aminotrimetilenfosfónico, ciclodextrinas, así como formadores de complejos aromáticos sustituidos polifuncionalmente tal como dihidroxisulfobenceno o etilendiaminodisuccinatos.
- En calidad de abrillantadores ópticos se pueden emplear hidrocarburos cíclicos tales como diestirilbencenos, diestirilbifenilos, difenilestilbenos, triazinilaminoestilbenos, estilbenil-2H-triazoles, por ejemplo estilbencil-2H-naftol-[1,2-d]triazoles y bis(1,2,3-triazol-2-il)estilbenos, benzoxazoles tales como estilbenilbenzoxazol y bis(benzoxazol), furanos, benzofuranos y bencimidazoles, por ejemplo bis(benzo[b]furan-2-il)bifenilo y bencimidazoles catiónicos, 1,3-difenil-2-pirazolina, cumarina, naftalimidias, derivados de 1,3,5-2-ilo, metincianina y dibenzotiofeno-5,5-óxido.

Se prefieren abrillantadores ópticos aniónicos, especialmente compuestos sulfonados.

Los detergentes de acuerdo con la invención pueden contener abrillantadores ópticos en cantidades de 0,001 a 2% en peso, preferiblemente 0,002 a 0,8% en peso, de manera particularmente preferida 0,003 a 0,4% en peso.

5 Como componentes suavizantes pueden emplearse sales de amonio cuaternario, que se describen con detalle en el documento EP 1 035 194 A2. Los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención también puede contener colorantes y sustancias aromatizantes y fragancias.

10 Otro objeto de la invención son detergentes para lavavajillas sólidos, que contienen los poliésteres peine de acuerdo con la invención. En este caso se trata de productos para la limpieza de vidrio, porcelana, cubtería, artículos de metal y de material sintético en la máquina. Los poliésteres peine determinan un muy buen comportamiento de desagüe del agua de enjuague o de aclarado en las superficies de los citados artículos. Con ello se acorta el tiempo de secado en el lavavajillas y se consigue un artículo libre de residuos y libre de manchas. Además, estos poliésteres son altamente solubles en agua y permiten con ello una reducción en la cantidad de agua de enjuague. El contenido de los poliésteres peine empleados de acuerdo con la invención en formulaciones de detergentes para lavavajillas sólidos para la máquina puede oscilar dentro de amplios límites y, generalmente, es de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso, de manera particularmente preferida 1 a 3% en peso, basado en la formulación respectiva.

20 Los detergentes para lavavajillas sólidos de acuerdo con la invención para la máquina se pueden presentar en forma de polvo, gránulos o en forma de pastillas.

La preparación de los detergentes para lavavajillas sólidos de acuerdo con la invención puede tener lugar de manera conocida, p. ej., mediante simple mezcladura de los poliésteres peine en forma de polvo o gránulos con las otras sustancias constitutivas de la formulación de detergente para lavavajillas en las cantidades correspondientes.

25 Los detergentes para lavavajillas sólidos de acuerdo con la invención también se pueden presentar como cuerpos moldeados extrudidos. En este caso, una mezcla sólida y esencialmente capaz de fluir a base de las sustancias constitutivas o una parte de las sustancias constitutivas de la formulación de lavavajillas se comprime a presión en forma de un cordón y el cordón, después de salir del molde con agujeros, es cortado a la dimensión predeterminable de gránulo por medio de un dispositivo de corte.

30 Una forma de realización preferida de acuerdo con la invención es detergentes para lavavajillas en forma de pastilla, que pueden consistir en una o más fases, uno o más colores y especialmente en una capa o en múltiples capas, en particular en dos capas.

35 Los detergentes sólidos para lavavajillas contienen los componentes habituales, seleccionados esencialmente de tensioactivos, preferiblemente tensioactivos no iónicos, enzimas, aminoácidos y sales de aminoácidos, mejoradores de la detergencia, co-mejoradores de la detergencia, agentes blanqueadores, ácidos orgánicos, hidrótrofos, colorantes y fragancias, otros coadyuvantes y aditivos específicos tales como, por ejemplo, antioxidantes, zeolitas, sales, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, óxidos de metales foto-activos, nanopartículas fotoactivas, foto-activadores, aditivos estabilizantes de enzimas, fungicidas, bactericidas, inhibidores de incrustaciones, aditivos antiestáticos, reguladores de la espuma, inhibidores de transferencia de color, captadores del olor, polímeros, pigmentos, agentes para el control del pH, medios para la absorción UV, abrillantadores ópticos, agentes dispersantes, agentes complejantes, conservantes y agentes anti-corrosión del vidrio.

45 En los detergentes para lavavajillas para la máquina se prefieren compuestos de poca formación de espuma. Éstos son, ante todo, tensioactivos no iónicos, preferiblemente alcoholes alcoxilados, ventajosamente etoxilados, en particular primarios con preferiblemente 8 a 22 átomos de C y un promedio de 1 a 25 mol de óxido de etileno (OE) por mol de alcohol, en los que el radical alcohol puede ser lineal, o preferiblemente ramificado con metilo en posición 2 o bien puede contener radicales lineales y ramificados con metilo en mezcla tal como se presentan típicamente presentes en radicales oxo-alcohol.

50 Sin embargo, en particular se prefieren etoxilatos de alcohol con radicales lineales de alcoholes de origen natural con 10 a 20 átomos de C, p. ej., de alcohol de coco, de palma, graso de sebo u oleico, y un promedio de 2 a 18 OE por mol de alcohol. El grado de etoxilación representa un valor medio estadístico, que para un producto específico puede ser un número entero o fraccionado. Los etoxilatos de alcohol pueden presentar una distribución estrecha o amplia de los homólogos del óxido de etileno (etoxilatos de intervalo estrecho o etoxilatos de intervalo amplio). Esta clase de productos incluyen la marca registrada Genapol® de la razón social Clariant Produkte (Deutschland) GmbH.

Los poliésteres de acuerdo con la invención también pueden pasar a emplearse en formulaciones de aclarado separadas.

Una forma de realización particularmente preferida son formulaciones sólidas de detergentes para lavavajillas con aclarador integrado que contiene, junto a los poliésteres peine de acuerdo con la invención, 0 a 50% en peso de fosfatos, preferentemente trifosfato pentasódico, 0 a 5% en peso de fosfonatos, 0 a 50% en peso de citrato de sodio, 0 a 10% en peso de policarboxilatos de sodio, 0 a 40% en peso de sosa, 0 a 25% en peso de hidrógeno-carbonato de sodio, 0 a 30% en peso de disilicato de sodio, 5 a 15% en peso de agentes de blanqueo, preferiblemente perborato de sodio, 1 a 5% en peso de activador de blanqueo, preferiblemente TAED, 1 a 5% en peso de enzimas, preferiblemente proteasas y amilasas, 1 a 10% en peso de tensioactivos no iónicos, preferiblemente alcoxilatos de alcoholes grasos y polietilenglicol, 0 a 2% en peso de parafinas, 0 a 1% en peso de protección de la plata, fragancias y colorantes.

Ejemplo 1: Poliéster peine 1

En un matraz de 2 l de cuatro bocas con agitador KPG, termómetro interior, tubo de entrada de gas y puente de destilación se dispusieron 175 g de etanodiol, 175 g de 1,2-propanodiol, 120 g de tetraetilenglicolmonometiléter y 0,6 g de tetraisopropilato de titanio y, a continuación, se incorporaron 0,6 g de carbonato de sodio y 118,5 g de éster dimetilico del ácido 5-sulfoisoftálico-sal de Na, 265,8 g de ácido tereftálico y 3,0 g de ácido poliacrílico (2.500 g/mol). Después se hizo dos veces el vacío y se inertizó con N₂. Con agitación, se calentó entonces a 170 °C en el espacio de 30 min. A aprox. 173 °C comenzó la transesterificación o bien destilación. En el transcurso de 2 horas, la temperatura interna se elevó a 210 °C. Después, la temperatura interna se elevó a aprox. 225 °C y se condensó durante otros 30 min. A continuación de ello, en el espacio de 30 min, la presión se redujo a un vacío de < 1 mbar y se condensó durante 3 h a 230 °C. La viscosidad de fusión alcanzada al final de la fase de condensación fue de 10.000 mPas a 230 °C. Después, se purgó con N₂ y la masa fundida se extrajo a 200 °C. La viscosidad de fusión de la masa fundida de poliéster durante la extracción era 25.000 mPas.

Análogamente al proceso de reacción del ejemplo 1, se prepararon los siguientes poliésteres peine 2 a 8.

Ejemplo 2: Poliéster peine 2

Materia prima	Masa (g)
Ácido tereftálico	265,8
Ácido 5-sulfoisoftálico-sal de Na	118,5
Trietilenglicolmonometiléter	150
Ácido poliacrílico	3,0 g / 2.500 g/mol
Carbonato sódico	0,6
Tetraisopropilato de titanio	0,6
1,2-propanodiol	175
Etilenglicol	175

Viscosidad de fusión a 230 °C: 12.000 mPas

Viscosidad de fusión a 200 °C: 30.000 mPas

Ejemplo 3: Poliéster peine 3

Materia prima	Masa (g)
Ácido tereftálico	132,9
Ácido 5-sulfoisoftálico-sal de Na	118,5
Trietilenglicolmonometiléter	120
Ácido poliacrílico-anhídrido maleico	4,5 g / 3.000 g/mol
Carbonato sódico	1,0
Tetraisopropilato de titanio	0,6
Polietilenglicol 1500	75
Etilenglicol	250

Viscosidad de fusión a 230 °C: 8.000 mPas

Viscosidad de fusión a 200 °C: 20.000 mPas

Ejemplo 4: Poliéster peine 4

Materia prima	Masa (g)
Éster dimetílico del ácido isoftálico	120
Éster dimetílico del ácido tereftálico	75
Éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico-sal de Na	196
Pentaetilenglicolmonometiléter	140
Ácido poliacrílico	3,0 g / 2.000 g/mol
Carbonato sódico	0,6
Tetraisopropilato de titanio	0,6
Polietilenglicol 6000	100
1,2-propanodiol	220

Viscosidad de fusión a 230 °C: 5.000 mPas

5 Viscosidad de fusión a 200 °C: 17.000 mPas

Ejemplo 5: Poliéster peine 5

Materia prima	Masa (g)
Éster dimetílico del ácido tereftálico	200
Éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico-sal de Na	196
Trietilenglicolmonobutiléter	110
Ácido poliacrílico	3,5 g / 2.000 g/mol
Carbonato sódico	0,6
Tetraisopropilato de titanio	0,6
1,2-propanodiol	400

10 Viscosidad de fusión a 230 °C: 19.000 mPas

Viscosidad de fusión a 200 °C: 50.000 mPas

Ejemplo 6: Poliéster peine 6

Materia prima	Masa (g)
Éster dimetílico del ácido tereftálico	200
Éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico-sal de Na	196
Triestirilfenol + 20 OE	220
Ácido poliacrílico-anhídrido maleico	4,5 g / 3.000 g/mol
Carbonato sódico	0,6
Tetraisopropilato de titanio	0,6
1,2-propanodiol	220
Etilenglicol	150

15 Viscosidad de fusión a 230 °C: 10.000 mPas

Viscosidad de fusión a 200 °C: 35.000 mPas

Ejemplo 7: Poliéster peine 7

Materia prima	Masa (g)
Éster dimetílico del ácido isoftálico	120
Éster dimetílico del ácido tereftálico	75
Éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico-sal de Na	196
Pentaetilenglicolmonometiléter	140
Ácido poliacrílico-Co-Na-AMPS (relación ponderal 1:5)	7,0 g / 5.500 g/mol
Carbonato sódico	0,6
Tetraisopropilato de titanio	0,6
Polietilenglicol 6000	100

20

1,2-propanodiol	220
-----------------	-----

Viscosidad de fusión a 230 °C: 6.000 mPas
 Viscosidad de fusión a 200 °C: 18.000 mPas

5 **Ejemplo 8:** Poliéster peine 8

Materia prima	Masa (g)
Éster dimetílico del ácido tereftálico	200
Éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico-sal de Na	196
Trietilenglicolmonobutiléter	110
Ácido poliacrílico-Co-éster metílico del ácido metacrílico	3,5 g / 2.000 g/mol
Carbonato sódico	0,6
Tetraisopropilato de titanio	0,6
1,2-propanodiol	400

Viscosidad de fusión a 230 °C: 18.000 mPas
 Viscosidad de fusión a 200 °C: 48.000 mPas

10 Para mostrar la diferencia entre los polímeros peine con grupos aniónicos en los remates extremos y los polímeros peine análogos con grupos no iónicos en los remates extremos con respecto a sus viscosidades de fusión, se llevaron a cabo análisis comparativos con una estructura lo más análoga posible, y se determinaron sus viscosidades de fusión a 200 °C.

15 Cabe señalar aquí que viscosidades superiores a 50.000 mPas a escala de producción sólo pueden ser superadas con dificultad o no lo pueden ser en absoluto.

Ejemplos comparativos: Poliésteres peine con grupos extremos con contenido en grupos sulfuro

20 **Ejemplo Comparativo 1:**

En un matraz de 2 l de cuatro bocas con agitador KPG, termómetro interior, tubo de entrada de gas y puente de destilación se dispusieron 175 g de etanodiol, 175 g de 1,2-propanodiol, 100 g de ácido isetiónico-sal de Na y 0,6 g de tetraisopropilato de titanio, se mezclaron con agitación y, a continuación, se incorporaron 0,6 g de carbonato de sodio y 118,5 g de éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico-sal de Na, 265,8 g de ácido tereftálico y 3,0 g de ácido poliacrílico (2.500 g/mol). Después se hizo dos veces el vacío y se inertizó con N₂. Con agitación, se calentó entonces a 170 °C en el espacio de 30 min. A aprox. 173 °C comenzó la transesterificación o bien destilación. En el transcurso de 2 h, la temperatura interna se elevó a 210 °C a la presión normal. Después, la temperatura interna se elevó a aprox. 225 °C y se condensó durante otros 30 min. A continuación de ello, en el espacio de 30 min, la presión se redujo a < 1 mbar y se condensó durante 3 h a 230 °C. La viscosidad de fusión alcanzada al final de la fase de condensación fue de 50.000 mPas. se purgó con N₂ y la masa fundida se extrajo a 200 °C. La viscosidad de fusión de la masa fundida de poliéster durante la extracción era de aprox. 250.000 mPas.

35 **Ejemplo Comparativo 2:**

En un matraz de 2 l de cuatro bocas con agitador KPG, termómetro interior, tubo de entrada de gas y puente de destilación se dispusieron 210 g de etanodiol, 50 g de 1,2-dietilenglicol, 75 g de ácido 3-sulfobenzoico-sal de Na y 0,6 g de tetraisopropilato de titanio, se mezclaron con agitación y, a continuación, se incorporaron 0,6 g de carbonato de sodio y 118,5 g de éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico-sal de Na, 300 g de ácido tereftálico y 4 g de ácido poliacrílico (2.500 g/mol). Después se hizo dos veces el vacío y se inertizó con N₂. Con agitación, se calentó entonces a 170 °C en el espacio de 30 min. A aprox. 173 °C comenzó la transesterificación o bien destilación. En el transcurso de 2 h, la temperatura interna se elevó a 210 °C a la presión normal. Después, la temperatura interna se elevó a aprox. 225 °C y se condensó durante otros 30 min. A continuación de ello, en el espacio de 30 min, la presión se redujo a < 1 mbar y se condensó durante 3 h a 230 °C. No se alcanzó la cantidad de condensado a esperar en teoría hacia el final de la fase de condensación. Debido a la muy elevada viscosidad de fusión (> 100.000 mPas), el experimento se interrumpió antes de tiempo.

Polvo de detergente para máquina lavavajillas con contenido en fosfato:

50 Tripolifosfato de sodio 43,5%
 SKS-6 HD-D (silicato estratificado) 10,0%

ES 2 483 727 T3

	Sosa pesada	29,5%	
	Poliéster peine 1	1,0%	
	Percarbonato	10,0%	
	TAED (Peractive CB)	2,0%	
5	Tensioactivo no iónico (Genapol EP 0244)	1,5%	
	Proteasa (Savinase 8.0 T (Novozymes))	1,5%	
	Amilasa (Termamyl 120 T (Novozymes))	1,0%	
	Polvo de detergente para máquina lavavajillas reducido en fosfato (pastilla, multifuncional)		
10	Tripolifosfato de sodio	24,0%	
	Sosa	33,0%	
	Poliéster peine 4	1,0%	
	Disilicato	5,0%	
	Citrato sódico	7,2%	
15	Percarbonato	10,0%	
	TAED	2,0%	
	Tensioactivo no iónico (Genapol EP 0244)	1,5%	
	Poliglicol	8,5%	
	Policarboxilato	5,0%	
20	Enzima	2,5%	
	Perfume	0,3%	
	Polvo de detergente para máquina lavavajillas exento de fosfato (pastilla, multifuncional)		
	SKS-6 HD	10,0%	
25	Sosa pesada	28,5%	
	Citrato sódico	29,5%	
	Poliéster peine 3	1,0%	
	Percarbonato	10,0%	
	TAED	3,0%	
30	Policarboxilato	5,5%	
	Enzima (proteasa, amilasa)	3,0%	
	Genapol EP 2584		4,0%
	Poliglicol	5,2%	
	Perfume	0,3%	
35	Polvo de detergente para máquina lavavajillas con contenido en cloro para EE.UU.:		
	Tripolifosfato de sodio	33,5%	
	Sosa	26,5%	
	Disilicato, amorfo o cristalino	9,0%	
40	Sulfato de sodio	26,5%	
	Poliéster peine (5)	1,5%	
	Tensioactivo no iónico (Genapol EP 0244)	1,5%	
	Diclorocianurato sódico	1,5%	

REIVINDICACIONES

1. Polímero peine, que se componen de una cadena principal de polímero y cadenas laterales de poliéster enlazadas con esta cadena principal de polímero a través de grupos éster, caracterizado
- 5 (i) por que la cadena principal de polímero es un ácido policarboxílico o un copolímero de ácido policarboxílico (A),
- (ii) por que las cadenas laterales de poliéster contienen los componentes (B1) ácidos dicarboxílicos C_8 , que están eventualmente sulfonados, (B2) dioles y/o poliol-éteres con 2 grupos OH, así como (C) grupos extremos no iónicos de la fórmula $-O(AO)_xR$, en donde A significa etileno, propileno o butileno, x significa un número de 1 a 100, y R significa un radical hidrocarbonado con 1 a 30 átomos de C;
- 10 (iii) por que la proporción porcentual de masa total de las cadenas laterales de poliéster B1 + B2 + C es de 80 a 99,9%, basado en la masa total del polímero peine;
- (iv) por que las cadenas laterales de poliéster se obtienen mediante una reacción de esterificación de los componentes B1, B2 y C en la relación en masa B1 + B2 / C de 2:1 a 100:1.
- 15 2. Polímero peine según la reivindicación 1, caracterizado por que el ácido policarboxílico (A) es un ácido poli(met)acrílico.
3. Polímero peine según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el componente (B1) es ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, un ácido sulfoisoftálico o una combinación de los mismos.
- 20 4. Polímero peine según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el componente (B2) es etilenglicol, un propanodiol, un butanodiol, un polietilenglicol, un polipropilenglicol o una combinación de los mismos.
- 25 5. Polímero peine según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el componente (C) se deriva de un compuesto polialcoxi de la fórmula $HO-(AO)_xR$, en la que A significa A etileno, propileno o butileno, x significa un número de 2 a 100, y R significa metilo, etilo, propilo, butilo o triestirilfenilo.
- 30 6. Polímero peine según la reivindicación 5, caracterizado por que el compuesto polialcoxi es trietilenglicolmonometil-éter, trietilenglicolmonobutil-éter, tetraetilenglicolmonometil-éter, pentaetilenglicolmonometil-éter o polietoxilato de triestirilfenol con 10 a 30 unidades de OE.
- 35 7. Polímero peine según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la porción porcentual de masa total de las cadenas laterales de poliéster B1 + B2 + C es de 90 a 99,8%, basado en la masa total del polímero peine.
- 40 8. Polímero peine según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que las cadenas laterales de poliéster se obtienen mediante una reacción de esterificación de los componentes B1, B2 y C en la relación en masa B1 + B2 / C de 3:1 a 40:1.
9. Polímero peine según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por una viscosidad de fusión de como máximo 50.000 mPa·s, medida con un viscosímetro rotatorio Haake RV2 a una temperatura de 200 °C.
- 45 10. Procedimiento para la preparación de un polímero peine según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que los componentes (A), (B1), (B2) y (C) se hacen reaccionar entre sí en presencia de un catalizador de esterificación.
- 50 11. Uso de un polímero peine según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 como polímero desprendedor de la suciedad en detergentes y productos de limpieza.
12. Detergente o producto de limpieza que contiene un polímero peine según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9.
- 55 13. Detergente o producto de limpieza según la reivindicación 12, que contiene entre 0,1 y 10% en peso de un polímero peine, basado en el agente acabado.