

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 500**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/672** (2006.01)

**C08G 63/688** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2010 E 10781623 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 2504379**

54 Título: **Utilización de unos concentrados de poliésteres que tienen una alta estabilidad en solución y un efecto inhibidor del agrisamiento en agentes de lavado y limpieza**

30 Prioridad:

**27.11.2009 DE 102009056126**

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

**09.09.2014**

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;  
DUECKER, BARBARA;  
LANG, FRANK-PETER;  
BORCHERS, GEORG y  
NAUMANN, PETER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 492 500 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

Utilización de unos concentrados de poliésteres que tienen una alta estabilidad en solución y un efecto inhibitor del agrisamiento en agentes de lavado y limpieza.

5 El invento se refiere a la utilización de unos concentrados acuosos de poliésteres (Soil Release Polymere, con el acrónimo SRP = polímeros para el desprendimiento de la suciedad), que se distinguen por una buena estabilidad frente a la disolución así como por un efecto fuertemente inhibitor del agrisamiento en el baño de tratamiento de lavado sobre materiales textiles, en agentes de lavado y limpieza, en un agente suavizante, en agentes para la conservación de materiales textiles y en agentes para el apresto de materiales textiles.

10 Es conocido el empleo de ciertos poliésteres en agentes de lavado para el mejoramiento del desprendimiento de la suciedad desde materiales textiles, para la reducción del ensuciamiento renovado, para la protección de las fibras en el caso de producirse una carga mecánica y para el apresto de los tejidos con un efecto contra las arrugas. Se han descrito en la bibliografía de patentes un gran número de tipos de poliésteres y su utilización en agentes de lavado y limpieza.

15 El documento de patente de los EE.UU. US 4.702.857 reivindica unos poliésteres constituidos a base de etilenglicol, 1,2-propilenglicol o de unas mezclas de éstos con unas altas proporciones de etilenglicol, de un poli(etilenglicol) con por lo menos 10 unidades de glicol, que en un extremo está cerrado con un grupo alquilo de cadena corta, en particular con un grupo metilo, de un ácido dicarboxílico o respectivamente de sus ésteres y opcionalmente de unas sales de metales alcalinos de ácidos dicarboxílicos aromáticos sulfonados.

20 En el documento US 4.427.557 se describen unos poliésteres con unos pesos moleculares situados en el intervalo de 2.000 a 10.000 g/mol, preparados a partir de los monómeros etilenglicol, un poli(etilenglicol) con unos pesos moleculares de 200 a 1.000 g/mol, unos ácidos dicarboxílicos aromáticos y unas sales de metales alcalinos de ácidos dicarboxílicos aromáticos sulfonados y eventualmente a partir de unas pequeñas cantidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos, por ejemplo ácido glutárico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y se premia su efecto contra las arrugas y su efecto de desprendimiento de la suciedad sobre tejidos de poliéster o tejidos mixtos de poliéster y algodón.

El documento US 4.721.580 divulga unos poliésteres con unas unidades de tereftalato y unos grupos extremos que contienen grupos sulfuro, en particular unos grupos extremos sulfoetoxilados  $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$  y premia su utilización en agentes de lavado y agentes suavizantes.

30 El documento US 4.968.451 describe unos poliésteres con unos grupos extremos que contienen grupos sulfuro, obtenidos mediante una copolimerización de un alcohol (met)alílico, un óxido de alquileo, un ácido arildicarboxílico y un glicol de  $\text{C}_2\text{-C}_4$  y mediante una subsiguiente sulfonación.

35 En el documento US 5.691.298 se reivindican unos poliésteres usados como SRP que tienen una columna vertebral ramificada a base de un di- o poli-hidroxisulfonato, unidades de tereftalato y 1,2-oxi-alquilenoxi con unos grupos extremos no iónicos o aniónicos.

En el documento US 5.415.807 se expone que unos polímeros para el desprendimiento de la suciedad con unos grupos extremos polietoxi/propoxi sulfonados tienden a la cristalización, a partir de lo que resulta una reducción de los efectos de desprendimiento de la suciedad.

40 El documento de solicitud de patente europea EP 1 966 273 A1 y el documento de solicitud de patente internacional WO 2008/110318 A2 divulgan unos SRP constituidos a base de ácido tereftálico, ácido sulfoisoftálico y unos (poli)alquilenglicoles, que tienen una relación molar de propilenglicol/etilenglicol más pequeña que 1,7.

45 En el marco de un comportamiento inconstante de los clientes está aumentando en todo el mundo la proporción de agentes de lavado líquidos en el mercado global de agentes de lavado y detergentes. Con la modificación de la forma de presentación van acompañados sin embargo también algunos efectos secundarios indeseables, que están fundamentados en la estructura física de los agentes de lavado líquidos. Las zeolitas, que se emplean solamente en polvos, reducen la dureza del agua de los baños de tratamiento de lavado de una manera efectiva e impiden con ello la formación de jabones de calcio, que se expresa en unos velos de color gris sobre los tejidos y que en especial en el caso de tejidos de color blanco contribuye a un agrisamiento indeseado de los materiales textiles. La naturaleza química-física de las zeolitas (materiales sólidos) prohíbe sin embargo el empleo de este componente de agentes de lavado en formulaciones líquidas. Esta desventaja conduce a que tampoco hoy en día se haya resuelto todavía de un modo satisfactorio el problema del agrisamiento de materiales textiles en el caso de agentes de lavado líquidos. Ciertamente esta desventaja puede ser mitigada frente a los polvos para lavar mediante la adición de unos agentes mejoradores de detergencia concomitantes constituidos sobre la base de poli(ácidos acrílicos) y de unos agentes

5 inhibidores del agrisamiento que se basan en celulosa, pero solamente teniendo que aceptar otras desventajas técnicas de formulación, tales como un enturbiamiento, una alta viscosidad o un indeseado perfil reológico. Puesto que, junto a las zeolitas, hasta ahora tampoco se podían emplear sistemas de blanqueo de ningún tipo en formulaciones líquidas en sistemas de una sola cámara, esto conducía hasta ahora siempre a que los polvos en

10 Con el fin de poder salir al frente de los deseos de los clientes, es necesario el desarrollo de unos efectivos agentes inhibidores del alisamiento para agentes de lavado líquidos, que por una parte aporten el deseado rendimiento en el baño de tratamiento de lavado y por otra parte no influyan negativamente sobre las propiedades reológicas y ópticas de la respectiva formulación. En un caso ideal se debe de hacer posible la producción de unos agentes de lavado líquidos transparentes.

15 Es conocido en la bibliografía que unos poliésteres que desprenden la suciedad, que se basan en tereftalatos, están en situación de impedir de una manera efectiva el agrisamiento de materiales textiles. Se mostró también que unas estructuras cargadas eléctricamente, tales como por ejemplo unos poliésteres aniónicos que desprenden la suciedad, en conjunto son muchísimo más eficaces que unos tipos no iónicos dosificados con una cantidad correspondiente. A pesar de su superior perfil inhibidor del agrisamiento, unos poliésteres aniónicos se emplean hasta ahora solamente en formulaciones de polvos. El motivo de ello es la dificultad de llevar a la forma de una solución acuosa a unos poliésteres que están basados en grupos sulfo. Por un lado, el comportamiento de disolución de los polímeros es dependiente muy grandemente de la temperatura. Muchos poliésteres aniónicos se disuelven en agua de un modo digno de mención tan sólo a partir de unas temperaturas situadas por encima de los

20 25 °C. Por otro lado unos fenómenos de cristalización impiden una disolución a temperaturas más bajas. Este comportamiento de cristalización conduce también en una solución acuosa a que las cadenas poliméricas que se encuentran en estado de disolución cristalicen posteriormente y en tal caso formen cristales pequeños y pequeñísimos, que se almacenan conjuntamente para formar una red e influyen desfavorablemente sobre la reología. Tales soluciones o dispersiones ya no se pueden incorporar en agentes de lavado líquidos en unos contenidos convenientes de materiales sólidos (> 10 % en peso).

25 Una meta del invento fue como consecuencia de ello descubrir unas estructuras de poliésteres que estén basadas en unos monómeros que contengan grupos sulfo, las cuales por una parte en el caso de su empleo en agentes de lavado líquidos muestren un muy buen rendimiento inhibidor del agrisamiento y por otra parte muestren en una solución acuosa una tendencia a la cristalización solamente mínima y que en forma de una solución sean estables en almacenamiento. Estas soluciones de polímeros que se designan como concentrados (con un contenido activo de > 10 % en peso) deben de ser apropiadas para el uso en unas formulaciones de agentes de lavado líquidos y en este contexto deben ser lo más transparentes y tan poco viscosos como sea posible.

30 De modo sorprendente, se encontró que los siguientes poliésteres que contienen grupos sulfo con una determinada relación de propilenglicol/etilenglicol (PG/EG) resuelven el problema planteado conforme al invento.

35 Un objeto del invento es la utilización de unos concentrados acuosos de poliésteres con una proporción ponderal de poliésteres de 12 a 60 %, de manera preferida de 15 a 60 %, de manera especialmente preferida de 20 a 50 %, en particular de 30 a 45 %, siendo obtenible los poliésteres mediante una polimerización de los componentes que se escogen entre

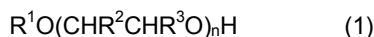
40 a) uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos exentos de grupos sulfo y/o sus sales y/o sus anhídridos y/o sus ésteres,

b) opcionalmente uno o varios ácidos dicarboxílicos que contienen grupos sulfo, sus sales y/o sus anhídridos y/o sus ésteres,

c) 1,2-propilenglicol,

d) etilenglicol

45 e) uno o varios compuestos de la fórmula (1)



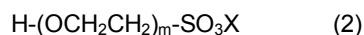
representando

50  $R^1$  un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado con 1 hasta 22 átomos de C, preferiblemente un alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular metilo,

$R_2$  y  $R^3$  independientemente uno de otro, hidrógeno o un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, de manera preferida hidrógeno y/o metilo, y siendo

n un número de 1 a 50, de manera preferida de 2 a 10,

f) opcionalmente uno o varios compuestos de la fórmula (2)



representando

5 m un número de 1 a 10 y  
X hidrógeno o un ion de un metal alcalino, y

g) opcionalmente uno o varios compuestos polifuncionales que actúan reticulando,

10 con la condición de que ha de estar presente por lo menos uno de los componentes b) o f), y con la condición adicional de que la relación molar de los componentes c) 1,2-propilenglicol a d) etilenglicol ha de ser mayor o igual que 1,60, en agentes de lavado y limpieza, en agentes de lavado y limpieza, en un agente suavizante, en agentes para la conservación de materiales textiles y en agentes para el apresto de materiales textiles.

Convenientemente la relación molar de 1,2-propilenglicol (PG) : etilenglicol (EG) es de 1,60 a 20,0, de manera preferida de 1,7 a 10,0, en particular de 2,0 a 8,0, de manera especialmente preferida de 2,5 a 7,0, de manera muy especialmente preferida de 2,7 a 5,0.

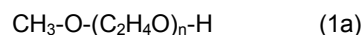
15 Se prefieren unos poliésteres, que son obtenibles mediante una polimerización de los componentes a) hasta g) en las siguientes relaciones molares, referidas a 1 mol del componente a):  
de 0 a 4 moles, de manera preferida de 0,1 a 2 moles, en particular de 0,2 a 1,5 moles, de manera muy especialmente preferida de 0,3 a 1,1 moles, del componente b),  
de 0,1 a 4 moles, de manera preferida de 0,5 a 3 moles, en particular de 0,6 a 2,5 moles, de manera muy especialmente preferida de 0,8 a 1,5 moles, de los componentes diólicos c) + d),  
20 de 0,1 a 4 moles, de manera preferida de 0,2 a 2 moles, en particular de 0,3 a 1,0 moles, de manera muy especialmente preferida de 0,3 a 0,8 moles, del componente e),  
de 0 a 4 moles, de manera preferida de 0,1 a 2 moles, en particular de 0,2 a 1,0 moles, de manera muy especialmente preferida de 0,3 a 0,8 moles, del componente f),  
de 0 a 0,2 moles, de manera preferida de 0 a 0,1 moles, en particular 0 moles, del componente g),  
25 con las condiciones precedentemente mencionadas.

Por lo demás, se prefieren unos poliésteres, que son obtenibles mediante una polimerización de los componentes a) hasta g) en las siguientes relaciones molares, referidas a 1 mol del componente a):  
de 0,1 a 2 moles, en particular de 0,2 a 1,5 moles, de manera muy especialmente preferida de 0,3 a 1,1 moles, del componente b),  
30 de 0,5 a 4 moles, en particular de 0,6 a 3 moles, de manera muy especialmente preferida de 0,8 a 2,5 moles, de los componentes diólicos c) + d),  
de 0,1 a 4 moles, de manera preferida de 0,2 a 2 moles, en particular de 0,3 a 1,0 moles, de manera muy especialmente preferida de 0,3 a 0,8 moles, del componente e),  
0 moles del componente f),  
35 0 moles del componente g),  
con las condiciones precedentemente mencionadas.

Unos compuestos preferidos para el componente a) son el ácido tereftálico, en particular unos ésteres alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> del ácido tereftálico, por ejemplo el éster dimetilico del ácido tereftálico así como el ácido isoftálico y unos ésteres alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> del ácido isoftálico.

40 Unos compuestos preferidos para el componente b) son el ácido 5-sulfoisoftálico, en particular unos ésteres dialquílicos de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) del ácido 5-sulfoisoftálico y sus sales de metales alcalinos, por ejemplo unas sales de metales alcalinos del ácido 5-sulfoisoftálico y la sal de sodio o la sal de litio del éster dimetilico del ácido 5-isoftálico.

Unos compuestos preferidos para el componente e) son unos poli(alquilenglicoles) cerrados en el extremo por un solo lado (tapón extremo), de manera preferida unos éteres monometílicos de poli[etilenglicol-co-propilenglicoles]  
45 con unos pesos moleculares medios de aproximadamente de 200 a 2.000 g/mol, de manera especialmente preferida unos éteres monometílicos de poli(etilenglicoles) de la Fórmula (1a)



con n = de 2 a 10, de manera preferida con n de = de 3 a 5, en particular con n = 4.

Unos compuestos preferidos para el componente f) son los de la Fórmula (2a)

50 
$$\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-\text{SO}_3\text{X} \quad (2a),$$

representando

m un número de 1 a 4, de manera especialmente preferida 1 y 2, y  
X hidrógeno, sodio o potasio.

5 Unos compuestos preferidos para el componente g) son unos compuestos polifuncionales que actúan reticulando con 3 a 6 grupos funcionales capacitados para la reacción de esterificación, por ejemplo grupos de ácido, de alcohol, de éster, de anhídrido o de epoxi. En tal caso, son posibles también diferentes funcionalidades en una misma molécula. Como ejemplos preferidos se pueden mencionar en este contexto ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico y ácido gálico, de manera especialmente preferida el ácido 2,2-di-hidroximetil-propiónico.

10 Por lo demás, se pueden emplear unos alcoholes multivalentes, tales como pentaeritritol, glicerol, sorbitol y trimetilolpropano.

Por lo demás, se prefieren unos ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos multivalentes, tales como el ácido benceno-1,2,3-tricarboxílico (ácido hemimelítico), el ácido benceno 1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico), y se prefiere especialmente el ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimesítico).

15 La proporción ponderal del componente g), referida a la masa total de los poliésteres, es de manera preferida de 0 a 10 % en peso, de manera especialmente preferida de 0 a 5 % en peso y de manera particularmente preferida de 0 a 3 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 0 % en peso.

Los poliésteres tienen por lo general unos pesos moleculares medios numéricos situados en el intervalo de 700 a 50.000 g/mol, de manera preferida de 800 a 25.000 g/mol, en particular de 1.000 a 15.000 g/mol y de manera especialmente preferida de 1.200 a 12.000 g/mol.

20 El peso molecular medio numérico es determinado mediante una cromatografía con exclusión de tamaños en una solución acuosa mediando utilización de un calibrado con ayuda de unos patrones de sales de Na de poli(ácidos acrílicos) estrechamente distribuidos. Todos los datos de pesos moleculares que se presentan en este documento se refieren al peso molecular medio numérico.

25 Por lo demás, los poliésteres empleados conforme al invento pueden contener, de modo adicional a los componentes a) hasta g) más arriba descritos, unos elementos estructurales de un ácido dicarboxílico alifático, de manera preferida del ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

La proporción ponderal del ácido dicarboxílico alifático empleado puede ser de 1 a 15 %, de manera preferida de 3 a 10 %, de manera especialmente preferida de 5 a 8 %, referida a la cantidad total de los monómeros empleados.

30 La síntesis de los poliésteres empleados conforme al invento se efectúa de acuerdo con unos procedimientos de por sí conocidos mediante una policondensación de los componentes a) hasta g). Convenientemente, los componentes más arriba mencionados son calentados mediando la adición de un catalizador en primer lugar a la presión normal a unas temperaturas de desde 160 hasta aproximadamente 220 °C mediando utilización de una atmósfera inerte, de manera preferida en presencia de una sal de un ácido (alquil de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-carboxílico, en particular un acetato de sodio deshidratado o parcialmente hidratado CH<sub>3</sub>COONa x (H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>, representando x un número comprendido en el intervalo de 0 a 2,9, y empleándose esta sal en unas proporciones ponderales de 0,5 % a 30 %, de manera preferida de 1 % a 15 %, de manera especialmente preferida de 3 % a 8 %, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados y de la sal del ácido carboxílico. Luego, los pesos moleculares necesarios se constituyen en vacío a unas temperaturas de 160 a aproximadamente 240 °C mediante una separación por destilación de las cantidades superiores a las estequiométricas de los glicoles empleados. Para la reacción son idóneos los conocidos catalizadores de transesterificación y de condensación del estado de la técnica, tales como por ejemplo el tetraisopropilato de titanio, el óxido de dibutil-estaño, unos alcoholatos de metales alcalinos o alcalino-térreos o una mezcla de trióxido de antimonio y acetato de calcio.

45 Un procedimiento preferido para la preparación de los poliésteres está caracterizado porque la condensación de los componentes se efectúa según el procedimiento de un solo recipiente (es decir sin aislamiento de los compuestos intermedios), siendo añadidos los catalizadores de transesterificación y de condensación antes del calentamiento.

Los poliésteres son muy bien solubles en agua, no muestran ninguna tendencia a la hidrólisis y forman unas soluciones estables, que también en unas condiciones exteriores agudizadas (almacenamiento a 45 °C) no tienen ningún aumento de la viscosidad o tienen un aumento solamente insignificante de la viscosidad en disolución.

50 Además de ello, los poliésteres muestran una excelente capacidad de dispersamiento e impiden por consiguiente al agrisamiento de los materiales textiles. La capacidad de rendimiento (productividad) en lo que se refiere al aumento de la capacidad de lavado primario, a la actividad de desprendimiento de la suciedad y a la hidrofiliación, es comparable con la de sus tipos aniónicos sólidos.

- 5 La preparación de las soluciones de concentrados de poliésteres se efectúa mediante disolución de la correspondiente cantidad del poliéster, por ejemplo, en agua o en una combinación de agua con unos disolventes miscibles con agua, tales como propilenglicol, etanol, isopropanol, t-butanol, etilenglicol, éter monometílico de glicol, éter dimetílico de glicol, di(etilenglicol), tri(etilenglicol), unos poli(etilenglicoles) (con una masa > 120 g/mol). En tales casos el poliéster es incorporado a unas temperaturas de 10 a 70 °C, de manera preferida de 30 a 60 °C, de manera especialmente preferida de 40 a 50 °C, directamente o en porciones en el agua dispuesta previamente para la solución y es disuelto completamente mediante agitación.
- 10 Para el mejoramiento de la solubilidad de los poliésteres se pueden añadir también unos agentes dispersantes de bajo peso molecular (hidrótrofos) antes de o durante el proceso de disolución. De manera preferida, se emplean en este caso unos alquil-benceno-sulfonatos, tales como por ejemplo el cumeno-sulfonato de sodio, el xileno-sulfonato de sodio o el tolueno-sulfonato de sodio. Se manifestó como conveniente emplear estos agentes hidrótrofos en una proporción de 0,1 a 30 % en peso, de manera preferida de 1 a 15 % en peso, referida al peso total del concentrado.
- 15 Los concentrados de poliésteres son estables en el caso del almacenamiento a 20 a 45 °C durante varios meses. Las viscosidades de los concentrados fluctúan en el intervalo de 15 a 15.000 mPas, de manera preferida de 100 a 8.000 mPas y de manera especialmente preferida en el intervalo de 500 a 5.000 mPas.
- La medición de las viscosidades se efectúa mediante un viscosímetro de Brookfield con 20 revoluciones del husillo por minuto a 25 °C. El husillo utilizado es adaptado según sea el intervalo de viscosidades. Los concentrados son desde casi incoloros hasta ligeramente amarillentos y desde amplísimamente transparentes hasta opacos y están exentos de materiales sólidos.
- 20 Los concentrados de poliésteres confieren a las fibras textiles muy buenas propiedades de desprendimiento de la suciedad, ellos apoyan de una manera esencial a la capacidad de desprendimiento de la suciedad de los demás componentes de los agentes de lavado frente a manchas aceitosas, grasientas o pigmentadas e impiden la deposición de partículas procedentes del baño de tratamiento de lavado (en particular de jabones de calcio y pigmentos de suciedad) sobre el material textil (agrisamiento).
- 25 Las formulaciones de agentes de lavado y limpieza, en las que se pueden emplear los poliésteres se presentan en una forma de pasta o de gel o son líquidas. Se prefieren especialmente los agentes de lavado líquidos.
- Unos ejemplos de ellas son agentes de lavado completo, agentes de lavado fino, agentes de lavado de ropa de color, agentes de lavado de lana, agentes de lavado de cortinas o agentes de lavado modulares.
- 30 Los concentrados de poliésteres se distinguen de un modo sorprendente también por un sobresaliente comportamiento de salida o descarga, en particular al enjuagar un material plástico, un material cerámico y vidrio así como superficies metálicas. En el caso de la limpieza de superficies duras se reducen la tendencia a la formación de deposiciones de cal, así como el ensuciamiento renovado de la superficie tratada, se dificulta la adhesión de aceite y de suciedad y se facilita la renovada limpieza de las superficies.
- 35 Los concentrados de poliésteres se pueden incorporar por ejemplo también en agentes de limpieza doméstica, por ejemplo agentes limpiadores universales, detergentes para el lavado de vajillas, agentes de aclarado, agentes para la limpieza y la impregnación de alfombras, agentes para la limpieza y la conservación para suelos y otras superficies duras, que están constituidas p.ej. a base de un material sintético, un material cerámico, vidrio, piedra, un metal o unas superficies revestidas con nanopartículas.
- 40 Unos ejemplos de agentes de limpieza técnicos son unos agentes para la limpieza y la conservación de materiales sintéticos, por ejemplo para alojamientos y paneles de instrumentos de automóviles, así como agentes para la limpieza y la conservación de superficies barnizadas tales como por ejemplo carrocerías de vehículos automóviles.
- Las formulaciones, según sea su uso previsto, han de ser adaptadas en su composición al tipo de los materiales textiles que se han de tratar o que se han de lavar o de las superficies que se han de limpiar.
- 45 Las formulaciones de agentes de lavado y limpieza pueden contener unas sustancias constitutivas habituales, tales como agentes tensioactivos, agentes emulsionantes, materiales mejoradores de detergencia, catalizadores y agentes activadores del blanqueo, agentes secuestrantes, agentes inhibidores del agrisamiento, agentes inhibidores de la transferencia de colores, agentes de fijación de colores, enzimas, agentes blanqueadores ópticos y componentes plastificantes y ablandadores. Además de ello unas formulaciones o algunas partes de una formulación se pueden teñir y/o perfumar deliberadamente mediante sustancias colorantes y/o odoríferas.

50

Ejemplos:

#### Poliéster 1

En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 1 l provisto de un agitador de KPG (acrónimo de Kalibriertes Präzisions Glas = vidrio de precisión calibrado), un termómetro interno, un tubo para la introducción de gases y un puente para la destilación se disponen previamente 203,6 g (2,68 moles) del 1,2-propanodiol, 66,4 g (1,07 moles) del etilenglicol, 72,9 g (0,35 moles) del éter metílico de tetra(etilenglicol), 291,3 g (1,50 moles) del éster dimetílico del ácido tereftálico y 148,1 g (0,5 moles) de la sal de Na del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico y la mezcla de reacción se inertiza mediante introducción de N<sub>2</sub>. En contracorriente se añaden a continuación 0,5 g del tetraisopropilato de titanio y 0,3 g del acetato de sodio a la mezcla de reacción. La mezcla se calienta durante aproximadamente 15 a 20 minutos a aproximadamente 160 °C. A esta temperatura comienza la transesterificación; el metanol resultante se separa por destilación.

Durante la destilación la temperatura se aumenta a 210 °C en el transcurso de 3 h. A continuación, se enfría a 195 °C y en el transcurso de 1 h, la presión se reduce a 10 mbar. Durante la destilación en vacío durante tres horas, la condensación se completa mediante una separación por destilación de la cantidad en exceso de alcohol. Durante 5 minutos el vacío se reduce a 5 mbar, a continuación se ventila y airea con N<sub>2</sub> y la masa fundida se descarga sobre unas chapas.

#### Poliéster 2

En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 1 l provisto de un agitador de KPG, un termómetro interno, un tubo para la introducción de gases y un puente para la destilación se disponen previamente 210,6 g (2,77 moles) del 1,2-propanodiol, 60,5 g (0,98 moles) del etilenglicol, 72,9 g (0,35 moles) del éter metílico de tetra(etilenglicol), 291,3 g (1,50 moles) del éster dimetílico del ácido tereftálico y 148,1 g (0,5 moles) de la sal de Na del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico y la mezcla de reacción se inertiza mediante introducción de N<sub>2</sub>. En contracorriente se añaden a continuación 0,5 g del tetraisopropilato de titanio y 0,3 g del acetato de sodio a la mezcla de reacción. La mezcla se calienta durante aproximadamente 15 a 20 minutos a aproximadamente 160 °C. El modo de proceder ulterior se efectúa tal como se ha descrito en "Poliéster 1".

#### Poliéster 3

En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 1 l provisto de un agitador de KPG, un termómetro interno, un tubo para la introducción de gases y un puente para la destilación se disponen previamente 182,6 g (2,40 moles) del 1,2-propanodiol, 84,5 g (1,36 moles) del etilenglicol, 72,9 g (0,35 moles) del éter metílico de tetra(etilenglicol), 291,3 g (1,50 moles) del éster dimetílico del ácido tereftálico y 148,1 g (0,50 moles) de la sal de Na del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico y la mezcla de reacción se inertiza mediante introducción de N<sub>2</sub>. En contracorriente se añaden a continuación 0,5 g del tetraisopropilato de titanio y 0,3 g del acetato de sodio a la mezcla de reacción. La mezcla se calienta durante aproximadamente 15 a 20 minutos a aproximadamente 160 °C. El modo de proceder ulterior se efectúa tal como se ha descrito en "Poliéster 1".

#### Poliéster 16

En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 1 l provisto de un agitador de KPG, un termómetro interno, un tubo para la introducción de gases y un puente para la destilación se disponen previamente 136,8 g (1,8 moles) del 1,2-propanodiol, 6,2 g (0,1 moles) del etilenglicol, 109 g (0,56 moles) del éster dimetílico del ácido tereftálico, 56,3 g (0,19 moles) de la sal de Na del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico y 487 g (0,65 moles) del metil-poli(etilenglicol) MG 750 y la mezcla de reacción se inertiza mediante introducción de N<sub>2</sub>. En contracorriente se añaden a continuación 0,26 g del tetraisopropilato de titanio y 0,15 g del acetato de sodio a la mezcla de reacción. La mezcla se calienta durante aproximadamente 15 a 20 minutos a aproximadamente 160 °C. El modo de proceder ulterior se efectúa tal como se ha descrito en "Poliéster 1".

#### Poliéster 4V (ejemplo comparativo)

En un matraz de cuatro bocas con una capacidad de 1 l provisto de un agitador de KPG, un termómetro interno, un tubo para la introducción de gases y un puente para la destilación se disponen previamente 233,0 g (3,75 moles) del etilenglicol, 72,9 g (0,35 moles) del éter metílico de tetra(etilenglicol), 291,3 g (1,50 moles) del éster dimetílico del ácido tereftálico y 148,1 g (0,50 moles) de la sal de Na del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico y la mezcla de reacción se inertiza mediante introducción de N<sub>2</sub>. En contracorriente se añaden a continuación 0,5 g del tetraisopropilato de titanio y 0,3 g del acetato de sodio a la mezcla de reacción. La mezcla se calienta durante aproximadamente 15 a 20 minutos a aproximadamente 160 °C. El modo de proceder ulterior se efectúa tal como se ha descrito en "Poliéster 1".

La producción de los concentrados se efectúa de una manera tal que se deja enfriar la masa fundida de polimerización, ésta se muele a unos tamaños de granos de 0,1 a 3 mm, se reúne con la correspondiente cantidad de agua y se incorpora con agitación a 30 hasta 50 °C durante 2 a 3 h hasta la disolución completa del material sólido con un agitador de ancla.

De esta manera se producen a partir de los poliésteres 1 hasta 15 en cada caso unos concentrados al 40 % en peso y con el poliéster 16 se produce un concentrado al 60 % en peso.

Tabla 1: Comportamiento de solubilidad: Unos concentrados acuosos al 40 % en peso a 22 °C; valores de la viscosidad medidos inmediatamente después de la síntesis y después de 28 días

Poliéster	Viscosidad a 22 °C [mPas] en el día 1	Viscosidad a 22 °C [mPas] en el día 28
1	500	650, transparente
2	450	650, desde transparente hasta opaca
3	800	después de 17 días ligeramente pastosa
4V	Resistente al corte	-

Medición de la viscosidad, con un Brookfield Spinell 2, con 20 revoluciones, a 22 °C

Análogamente al Ejemplo 1 se producen los poliésteres indicados en la Tabla 2 y la viscosidad se mide tal como se ha descrito precedentemente. Los Ejemplos 5V hasta 8V son unos Ejemplos comparativos.

Tabla 2

Polímero	DMT [moles]	5-SIM [moles]	TetGME [moles]	EG [moles]	PG [moles]	Aspecto, viscosidad [mPas], en el día 1	Aspecto, viscosidad [mPas], en el día x
5V	3	1	1	1	1,05	turbio, 30.000	Día 3, resistente a la punción
6V	3	1	1	1	1,16	turbio, 35.000	Día 3, resistente a la punción
7V	3	1	1	1	1,28	turbio, 20.000	Día 10, pastoso
8V	3	1	1	1	1,42	turbio, 1.000	Día 17 pastoso
9	3	1	1	1	1,61	ligeramente turbio, 1.000	Día 28, ligeramente pastoso
10	3	1	1	1	1,97	transparente, 200	Día 28, ligeramente turbio, líquido 8.000
11	3	1	1	1	2,22	transparente, 190	Día 28, ligeramente turbio, líquido 5.200
12	3	1	1	1	2,50	transparente, 340	Día 28, desde transparente hasta opaco, líquido 5.000
13	3	1	1	1	2,84	transparente, 190	Día 28, transparente, líquido, 4.500
14	3	1	1	1	5,36	ligeramente turbio 350	Día 28, opaco, líquido, 6.000
15	3	1	1	1	8,51	turbio, 580	Día 28, ligeramente turbio, líquido, 7.500

DMT = éster dimetílico de ácido tereftálico  
 5-SIM = sal de Na del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico  
 TetGME = éster metílico de tetra(etilenglicol)  
 EG = etilenglicol  
 PG = 1,2-propilenglicol

Inhibición del agrisamiento en fibras textiles de poliéster (Testex PES 730).

Los polímeros se añaden a las respectivas lejías de lavado en una concentración de 60 ppm (sustancia activa), referida al agente de lavado de ensayo = formulación (O). Las lejías de lavado contienen 6 g/l de la formulación "O". A la lejía de lavado se le añaden 100 mg de una mezcla de aceite de oliva y negro de carbono de gas y se dispersa durante 5 min mediando agitación en el baño de tratamiento de lavado. A continuación, en la lejía de lavado acondicionada de esta manera se lava un tejido de poliéster de color blanco Testex PES 730 (Testfabrics Inc., EE.UU) a 20 °C durante 20 minutos con una dureza del agua de 15°dH-H2O/ Ca:Mg = 3:2.



## ES 2 492 500 T3

Después de enjuagar 4 veces con agua fresca, los tejidos de ensayo se secan en primer lugar y a continuación se determina su grado de blancura con un fotómetro espectral Elrepho y se determina la remisión en comparación con un tejido de ensayo normalizado Testex PES 730 no tratado. Remisión [% , 457 nm] / 400 nm en un filtro angular.

- 5 Se designa como remisión al grado de blancura del tejido de ensayo utilizado después de haber lavado en comparación con un tejido no tratado ( $\cong 100$  %). Cuanto más se aproxime a 100 % el valor de medición (medido en un fotómetro espectral Elrepho), tanto más blanco es el tejido de ensayo medido y tanto mas eficiente es el poliéster.

Tabla 3

Tejido de poliéster Testex PES 730	Formulación "O"	Poliéster 1	Poliéster 2	Poliéster 3	Poliéster 5V
69,5	69,4	84,9	85,1	81,1	78,4

Formulación (O):

- 10 Componentes en tantos por ciento en peso
- |      |  |           |
|------|--|-----------|
| A    | un jabón de potasio y coco (al 27 %)   | 3 %       |
| B    | 1,2-propanodiol  | 5 %       |
| C    | Genapol LA-070 (Clariant)<br>compuestos etoxilados de alcohol laurílico, 7 OE (óxido de etileno) | 4 %       |
| 15 D | un alquil-benceno-sulfonato (Marlon A350 / al 50 %)  | 17 %      |
| E    | cumeno-sulfonato de sodio  | 0,5 %     |
| F    | ácido cítrico (solución al 30 %4)  | 0,6 %     |
| G    | agua   | hasta 100 |
| 20   | Valor del pH:  | 7,5 - 7,6 |

## REIVINDICACIONES

1. Utilización de un concentrado acuoso de poliéster con una proporción en peso de poliéster de 12 a 60 % en peso, siendo obtenibles los poliésteres mediante una polimerización de los componentes, que se escogen entre

a) uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos exentos de grupos sulfo y/o sus sales y/o sus anhídridos y/o sus ésteres,

b) opcionalmente, uno o varios ácidos dicarboxílicos que contienen grupos sulfo, sus sales y/o sus anhídridos y/o sus ésteres,

c) 1,2-propilenglicol,

d) etilenglicol,

e) uno o varios compuestos de la fórmula (1)

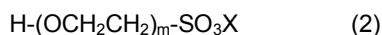


representando

R<sup>1</sup> un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, con 1 hasta 22 átomos de C,

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> independientemente uno de otro hidrógeno o un grupo alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, y siendo n un número de 1 a 50,

f) opcionalmente uno o varios compuestos de la fórmula (2)



representando

m un número de 1 a 10 y

X hidrógeno o un ion de metal alcalino, y

g) opcionalmente uno o varios compuestos polifuncionales que actúan reticulando,

con la condición de que ha de estar presente por lo menos uno de los componentes b) o f) y con la condición adicional de que la relación molar de los componentes c) 1,2-propilenglicol a d) etilenglicol ha de ser mayor o igual que 1,60,

en agentes de lavado y limpieza, en un agente suavizante, en agentes para la conservación de materiales textiles y en agentes para el apresto de materiales textiles.

2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la relación molar en 1,2-propilenglicol a etilenglicol es de 1,60 a 20,0.

3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que la proporción ponderal de poliéster es de 20 a 60 %.

4. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que los poliésteres son obtenibles mediante una polimerización de los componentes a) hasta g) en las siguientes relaciones molares,

referidas a 1 mol del componente a):

de 0 a 4 moles del componente b),

de 0,1 a 4 moles de la suma de los componentes c) + d),

de 0,1 a 4 moles del componente e),

de 0 a 4 moles del componente f),

de 0 a 0,2 moles del componente g).

5. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que los poliésteres son obtenibles mediante una polimerización de los componentes a) hasta g) en las siguientes relaciones molares,

referidas a 1 mol del componente a):

de 0,1 a 2 moles del componente b),

de 0,5 a 4 moles de la suma de los componentes c) + d),

de 0,1 a 4 moles del componente e),

0 moles del componente f),

0 moles del componente g),

6. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que el componente a) es un compuesto escogido entre el conjunto formado por ácido tereftálico, ésteres alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> del ácido tereftálico, ácido isoftálico y ésteres alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> del ácido isoftálico.

5 7. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que el componente b) es un compuesto tomado del conjunto formado por el ácido 5-sulfoisoftálico, sales de metales alcalinos del ácido 5-sulfoisoftálico, ésteres dialquílicos de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) del ácido 5-sulfoisoftálico y sales de metales alcalinos de ésteres dialquílicos de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) del ácido 5-sulfoisoftálico.

8. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada por que el componente e) es un éter monometílico de poli(etilenglicol) de la fórmula (1a)

10 
$$\text{CH}_3\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-H} \quad (1a)$$

con n = de 2 a 10

9. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8 como polímero para el desprendimiento de la suciedad.

10. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9 como agente dispersante.

15 11. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, para impedir el agrisamiento de materiales textiles.