

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 519 343**

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 10788013 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 2504380**

54 Título: **Polímeros desprendedores de la suciedad con efecto inhibidor del engrisamiento y elevada estabilidad en disolución**

30 Prioridad:

27.11.2009 DE 102009056127

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

06.11.2014

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 y
SCHOLZ, HANS JUERGEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 519 343 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

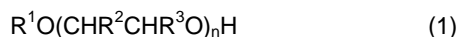
- Polímeros desprendedores de la suciedad con efecto inhibidor del engrisamiento y elevada estabilidad en disolución
- 5
- La invención se refiere a polímeros desprendedores de la suciedad (= SRP – siglas en inglés) en forma sólida, que se distinguen por una muy buena solubilidad en agua, una elevada estabilidad a la hidrólisis y una extraordinaria estabilidad en disolución.
- 10
- Es conocido el empleo de poliésteres en detergentes para mejorar el desprendimiento de la suciedad de materiales textiles, para reducir el ensuciamiento renovado, para proteger las fibras en el caso de sollicitación mecánica y para el apresto de los tejidos con un efecto anti-arrugas. En la bibliografía de patentes se describe una pluralidad de tipos de poliéster y su uso en detergentes y productos de limpieza.
- 15
- El documento US 4.702.857 reivindica poliésteres a base de etilenglicol, 1,2-propilenglicol o mezclas de los mismos con elevadas proporciones de etilenglicol, polietilenglicol con al menos 10 unidades glicol que está rematado en un extremo con un grupo alquilo de cadena corta, en particular con un grupo metilo, un ácido o bien un éster de ácido dicarboxílico y, opcionalmente, sales de metales alcalinos de ácidos dicarboxílicos aromáticos sulfonados.
- 20
- En el documento US 4.427.557 se describen poliésteres con pesos moleculares en el intervalo de 2.000 a 10.000 g/mol, preparados a partir de los monómeros etilenglicol, polietilenglicol, con pesos moleculares de 200 a 1.000 g/mol, ácidos dicarboxílicos aromáticos y sales de metales alcalinos de ácidos dicarboxílicos aromáticos sulfonados y, eventualmente, a base de 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
- 25
- ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, y se ensalza su efecto anti-arrugas y efecto desprendedor de la suciedad en tejidos de poliéster o en tejidos mixtos de poliéster y algodón.
- El documento US 4.721.580 da a conocer poliésteres con unidades de tereftalato y grupos extremos con contenido en grupos sulfo, en particular grupos extremos sulfoetoxilados $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, y ensalza su uso en
- 30
- detergentes y agentes suavizantes.
- El documento US 4.968.451 describe poliésteres con grupos extremos con contenido en grupos sulfo, obtenidos por copolimerización de alcohol (met)alílico, óxido de alquileno, ácido arildicarboxílico y glicol $\text{C}_2\text{-C}_4$ y subsiguiente sulfonación.
- 35
- En el documento US 5.691.298 se reivindican poliésteres en calidad de SRP con una cadena principal ramificada a base de di- o poli-hidroxisulfonato, unidades de tereftalato y 1,2-oxialquilenoxi con grupos extremos no iónico o aniónicos.
- 40
- En el documento US 5.415.807 se expone que polímeros desprendedores de la suciedad con grupos extremos polietoxi/propoxi sulfonados tienden a la cristalización, de lo cual resulta una reducción de los efectos desprendedores de la suciedad.
- 45
- Los documentos EP 1 966 273 A1 y WO 2008/110318 A2 dan a conocer SRP a base de ácido tereftálico, ácido sulfoisoftálico y (poli)alquilenglicoles que tienen una relación molar de polipropilenglicol/etilenglicol menor que 1,7.
- Misión de la presente invención era habilitar SRP que muestren un buen efecto inhibidor del engrisamiento para materiales textiles, puedan ser ofrecidos como granulados en forma fluyente, que se disuelvan bien en agua, sean estables frente a la hidrólisis y que conserven una consistencia ampliamente fluida en forma disuelta, también
- 50
- durante almacenamiento prolongado.
- Sorprendentemente, se encontró que los poliésteres con contenido en grupos sulfo que figuran más adelante, con una relación de propilenglicol/etilenglicol (PG/EG) determinada resuelven el problema de acuerdo con la invención.
- 55
- Por lo tanto, objeto de la invención son poliésteres, que se pueden obtener por polimerización de los componentes, elegidos de
- a) uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos exentos de grupos sulfo y/o sus sales y/o sus anhídridos y/o sus ésteres,
- 60

b) opcionalmente, uno o varios ácidos dicarboxílicos con contenido en 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)



en donde

R¹ representa un grupo alquilo con 1 a 22 átomos de C lineal o ramificado, saturado o insaturado, preferiblemente representa alquilo C₁-C₄, en particular metilo,

R² y R³, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o representan un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente representan hidrógeno y/o metilo, y

n es un número de 1 a 50, preferiblemente 2 a 10,

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



en donde

m representa un número de 1 a 10 y

X representa hidrógeno o un ion de un metal alcalino, y

g) opcionalmente, uno o varios compuestos polifuncionales de acción reticulante,

con la condición de que esté presente al 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 sea mayor que o igual a 1,70.

Convenientemente, la relación molar de 1,2-propilenglicol (PG): etilenglicol (EG) es 1,70 a 10,0, preferiblemente 1,9 a 9,0, en particular de 2,0 a 8,0, de manera particularmente preferida de 2,5 a 7,0, de manera muy particularmente preferida de 2,7 a 5,0.

Se prefieren poliésteres, que se pueden obtener por polimerización de los componentes a) a g) en las siguientes relaciones molares, referidas a 1 mol del componente a),

0 a 4 mol, preferiblemente 0,1 a 2 mol, en particular 0,2 a 1,5 mol, de manera muy particularmente preferida 0,3 a 1,1 mol de componente b),

0,1 a 4 mol, preferiblemente 0,5 a 3 mol, en particular 0,6 a 2,5 mol, de manera muy particularmente preferida 0,8 a 1,5 mol del componente diol c) + d),

0,1 a 4 mol, preferiblemente 0,2 a 2 mol, en particular 0,3 a 1,0 mol, de manera muy particularmente preferida 0,3 a 0,8 mol de componente e),

0 a 4 mol, preferiblemente 0,1 a 2 mol, en particular 0,2 a 1,0 mol, de manera muy particularmente preferida 0,3 a 0,8 mol de componente f),

0 a 0,2 mol, preferiblemente 0 a 0,1 mol, en particular 0 mol de componente g), con las medidas precedentemente mencionadas.

Además, se prefieren poliésteres, que se pueden obtener mediante polimerización de los componentes a) a g) en las siguientes relaciones molares, referidas a 1 mol de componente a),

0,1 a 2 mol, en particular 0,2 a 1,5 mol, de manera muy particularmente preferida 0,3 a 1,1 mol de componente b),

0,5 a 4 mol, en particular 0,6 a 3 mol, de manera muy particularmente preferida 0,8 a 2,5 mol del componente diol c) + d),

0,1 a 4 mol, preferiblemente 0,2 a 2 mol, en particular 0,3 a 1,0 mol, de manera muy particularmente preferida 0,3 a 0,8 mol de componente e),

0 mol de componente f),

0 mol de componente g),

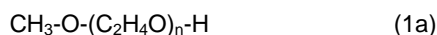
con las condiciones precedentemente mencionadas.

Compuestos preferidos del componente a) son ácido tereftálico, en particular ésteres alquílicos C₁-C₄ del ácido

tereftálico, por ejemplo éster dimetílico del ácido tereftálico, así como ácido isoftálico y ésteres alquílicos C₁-C₄ del ácido isoftálico.

5 Compuestos preferidos del componente b) son ácido 5-sulfoisoftálico, en particular éster dialquílico (C₁-C₄) del ácido 5-sulfoisoftálico y sus sales de metales alcalinos, por ejemplo sales de metales alcalinos del ácido 5-sulfoisoftálico y sal sódica o sal de litio del éster dimetílico del ácido 5-sulfo-isoftálico.

10 Compuestos preferidos del componente e) son polialquilenglicoles rematados en los extremos por un lado (tapón extremo), preferiblemente poli[etilenglicol-co-propilenglicol]-monometiléteres con pesos moleculares medios de aprox. 150 a 2.000 g/mol, de manera particularmente preferida polietilenglicolmonometiléteres de la fórmula (1a)



15 con
n = 2 a 10, preferiblemente con n = 3 a 5, en particular con n = 4.

Compuestos preferidos del componente f) son los de la fórmula (2a)



en donde

m representa un número de 1 a 4, de manera particularmente preferida 1 y 2, y

X representa hidrógeno, sodio o potasio.

25 Compuestos preferidos del componente g) son compuestos polifuncionales de acción reticulante con 3 a 6 grupos funcionales capacitados para la reacción de esterificación, por ejemplo grupos ácido, alcohol, éster, anhídrido o epoxi. En este caso, también son posibles diferentes funcionalidades en una molécula. Como ejemplos preferidos pueden mencionarse en este caso ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico y ácido gálico, de manera particularmente preferida ácido 2,2-dihidroximetilpropiónico.

30 Además, pueden emplearse alcoholes polivalentes tales como pentaeritritol, glicerol, sorbitol y trimetilpropano.

35 Además, se prefieren ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos polivalentes tales como ácido benceno-1,2,3-tricarboxílico (ácido hemimelítico), ácido benceno-1,2,4-tricarboxílico (ácido trimelítico), de manera particularmente preferida ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimesítico).

40 La proporción ponderal de componente g), referido a la masa total de los poliésteres, asciende preferiblemente a 0 hasta 10% en peso, de manera particularmente preferida a 0 hasta 5% en peso y, de manera particularmente preferida a 0 hasta 3% en peso, de manera muy particularmente preferida a 0% en peso.

45 Los poliésteres de acuerdo con la invención tienen, por lo general, pesos moleculares medios numéricos en el intervalo de 700 a 50.000 g/mol, preferiblemente de 800 a 25.000 g/mol, en particular 1.000 a 15.000 g/mol, de manera particularmente preferida 1.200 a 12.000 g/mol. El peso molecular medio numérico se determina mediante cromatografía de exclusión por tamaño en disolución acuosa utilizando una calibración con ayuda de un patrón de sal de Na de ácido poliacrílico estrechamente repartido.

Todos los datos de peso molecular en este documento se refieren al peso molecular medio numérico.

50 Además de ello, los poliésteres de acuerdo con la invención pueden contener, adicionalmente a los componentes a) a g) arriba descritos, elementos estructurales de un ácido dicarboxílico alifático, preferiblemente ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico.

55 La proporción en peso del ácido dicarboxílico alifático empleado puede ascender a 1 hasta 15%, preferiblemente a 3 hasta 10%, de manera particularmente preferida a 5 hasta 8%, referido a la cantidad total de los monómeros empleados.

La síntesis de los poliésteres de acuerdo con la invención tiene lugar según procedimientos en sí conocidos mediante policondensación de los componentes a) a g).

60 Convenientemente, los componentes arriba mencionados se calientan, bajo la adición de un catalizador, primeramente a presión normal hasta temperaturas de 160 a aprox. 220°C utilizando una atmósfera inerte,

preferiblemente en presencia de una sal de un ácido alquil C₁-C₃-carboxílico, en particular un acetato de sodio deshidratado o parcialmente hidratado CH₃COONa x (H₂O)_x, en donde x representa un número en el intervalo de 0 a 2,9 y en donde esta sal se emplea en cantidades cuantitativas de 0,5 a 30%, preferiblemente de 1 a 15%, de manera particularmente preferida de 3 a 8%, referido a la cantidad total de los monómeros empleados y de la sal del ácido carboxílico. Después, se generan los pesos moleculares necesarios en vacío a temperaturas de 160 a aprox. 240 °C mediante separación por destilación de cantidades supra-estequiométricas de los glicoles empleados. Para la reacción se adecúan los catalizadores de transesterificación y condensación conocidos del estado de la técnica tales como, por ejemplo, tetraisopropilato de titanio, óxido de dibutil-estaño, alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o trióxido de antimonio/acetato de calcio.

Un procedimiento preferido para la preparación de los poliésteres de acuerdo con la invención se caracteriza por que la condensación de los componentes se lleva a cabo en un procedimiento en un solo recipiente, añadiéndose los catalizadores de transesterificación y de condensación antes del calentamiento.

Los poliésteres resultan durante la síntesis en forma de masa fundida que se consolida mediante enfriamiento en una corriente gaseosa fría, por ejemplo una corriente de aire o nitrógeno o, preferiblemente, mediante la aplicación sobre un rodillo de descamación o sobre una cinta transportadora a 40 hasta 80°C, preferiblemente a 45 hasta 55°C, para formar escamas o copos. Este material tosco se muele convenientemente para formar polvo con tamaños de partículas de 10 a 150 µm, a lo cual se puede unir eventualmente un tamizado para la separación de los granos toscos.

Para la molienda se adecuan una serie de molinos que trabajan preferiblemente según el principio del desmenuzamiento por impacto. Así, son imaginables, p. ej., molinos de martillos, molinos de cruceta o molinos de chorros, que están eventualmente equipados con un clasificador integrado para la limitación de grano superior. La finura de molienda del polvo se puede variar en este caso, sin problemas, mediante la variación de parámetros de trabajo típicos (número de revoluciones del molino, rendimiento, p. ej., d_{90,3} = 10 µm a d_{90,3} = 150 µm).

Para una granulación entran en consideración varios métodos:

En una forma de realización preferida, la granulación tiene lugar mediante compactación del polvo molido con o sin la adición de otros aditivos. La compactación del material en polvo con tamaños de partículas d_{90,3} = 10 a 150 µm se lleva a cabo preferiblemente en compactadores de rodillo (p. ej. de la razón social Hosokawa-Bepex, Alexanderwerk, Köppern). Mediante la elección del perfil de los rodillos se pueden crear, por una parte, nódulos o briquetas en trozos y, por otra parte, piezas prensadas. Las piezas prensadas se desmenuzan a continuación en un molino en granulados con el tamaño de partículas deseado de aprox. 100 – 1.600 µm.

En otra forma de realización preferida, la granulación tiene lugar partiendo de un polvo molido de una finura definida por medio de una granulación constitutiva en el mezclador. La granulación de los poliésteres, en particular la granulación de poliésteres con aditivos, puede tener lugar en dispositivos mezcladores habituales, que trabajan de forma discontinua o continua y que, por norma general, están equipados con órganos de mezcladura rotatorios. En calidad de mezcladores pueden pasar a emplearse aparatos que trabajan de forma moderada tales como, p. ej., mezcladores de rejas de arado (tipos KM de Lödige, tipos K-T de Drais), pero también mezcladores intensivos (p. ej. Eirich, Schugi, tipos CB de Lödige, tipos K-TT de Drais). En una forma de realización preferida se mezclan al mismo tiempo poliésteres y aditivos. Sin embargo, también se pueden imaginar procesos de mezcladura de varias etapas, en los que los poliésteres y aditivos se incorporan en la mezcla total en diferentes combinaciones, individualmente o junto con otros aditivos. La secuencia de mezcladores lentos y rápidos puede intercambiarse según se requiera. Los tiempos de permanencia en la granulación de los mezcladores ascienden preferiblemente a 0,5 hasta 20 min, de manera particularmente preferida a 2 s hasta 10 min.

En otra forma de realización, la granulación tiene lugar mediante granulación por conformación. Al polvo de poliéster molido se aporta por mezcladura un aditivo, de manera que la mezcla se presenta homogéneamente como una masa plastificable. La etapa de mezcladura puede tener lugar en los aparatos de mezcladura arriba mencionados, pero también son imaginables amasadoras o tipos de extrusoras especiales (p. ej. Extrud-o-mix[®] de la razón social Hosokawa-Bepex Corp.). La masa de granulación se prensa a continuación por medio de herramientas a través de los orificios de la boquilla de una matriz de prensa, de manera que se forman productos extrudidos de forma cilíndrica. Aparatos adecuados para el proceso de extrusión son preferiblemente prensas de rulos anulares (p. ej. de la razón social Schlüter), o molinos de muelas verticales (p. ej. de la razón social Amandus-Kahl), eventualmente también extrusoras ejecutadas como máquina de un solo árbol (p. ej. de la razón social Hosokawa-Bepex, Fuji-Paudal) o preferiblemente como extrusora de doble husillo (p. ej. de la razón social Händle). La elección del diámetro del orificio de la boquilla depende del caso particular y se encuentra típicamente en el intervalo de 0,7 – 4 mm.

En calidad de aditivo entran en consideración, preferiblemente, productos anhidros tales como alcoholes grasos, polialcoxilatos de alcoholes grasos C₈-C₃₁ con 1 a 100 moles de OE, ácidos grasos C₈-C₃₁ (p. ej.: ácido láurico, mirístico, esteárico), ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido glutárico, ácido adípico o sus anhídridos, tensioactivos aniónicos o no iónicos, ceras, siliconas, polímeros aniónicos y catiónicos, homo-, co- o copolímeros de injerto de ácidos carboxílicos insaturados y/o ácidos sulfónicos, así como sus sales de metales alcalinos, éteres de celulosa, almidón, éteres de almidón, polivinilpirrolidona; ácidos carboxílicos monovalentes o polivalentes, ácidos hidroxicarboxílicos o ácidos éter-carboxílicos, en cada caso con 3 a 8 átomos de C, así como sus sales; así como polialquilenglicoles. En calidad de polialquilenglicoles entran en consideración polietilenglicoles, 1,2-polipropilenglicoles, así como polietilenglicoles y polipropilenglicoles modificados. A los polialquilenglicoles modificados pertenecen, en particular, sulfatos y/o disulfatos de polietilenglicoles o polipropilenglicoles con una masa molecular relativa entre 600 y 12.000 y, en particular, entre 1.000 y 4.000. Otro grupo se compone de mono- y/o di-succinatos de los polialquilenglicoles los cuales, de nuevo, presentan masas moleculares entre 600 y 6.000, preferiblemente entre 1.000 y 4.000. Además, también quedan comprendidos derivados etoxilados tales como trimetilolpropano con 5 a 30 OE.

Los aditivos pueden emplearse, en función de las propiedades químicas, en forma sólida, como masa fundida o como disoluciones acuosas.

Los granulados de poliéster pueden contener 0 a 30% en peso de uno o varios de los aditivos mencionados, preferiblemente 0 a 25% en peso, de manera particularmente preferida 0 a 20% en peso, referido al granulado de poliéster.

Los poliésteres de acuerdo con la invención pueden ofrecerse también en forma de mezcla con hidrótrofos del grupo de los sulfatos de alcoholes grasos, alquilsulfatos, α -olefina-sulfonatos, prefiriéndose alquilarilsulfonatos y arilsulfonatos, en particular cumol-, tolueno- y xileno-sulfonatos, y mezclas de los mismos.

En la medida en que esté presente, la proporción de hidrótrofos asciende convenientemente a 0,1% hasta 15% en peso, preferiblemente a 1 a 10% en peso, referido al sólido del poliéster.

Los granulados de poliéster son fluibles y no pegajosos y pueden pasar a disolución de una manera sencilla, también en elevadas concentraciones y conservan en forma disuelta una consistencia muy fluida también durante almacenamiento prolongado. El proceso de espesamiento en función del tiempo que aparece a menudo en los SRP, en el caso de almacenamiento hasta alcanzar consistencias gelatinosas o sólidas se suprime ampliamente o sólo se manifiesta en escasa medida.

Además de ello, los SRP muestran un fuerte efecto inhibitor del engrisamiento en materiales textiles.

Los poliésteres de acuerdo con la invención confieren a las fibras textiles propiedades desprendedoras de la suciedad significativamente mejoradas. Sustentan esencialmente la capacidad de desprendimiento de la suciedad de los componentes detergentes restantes frente a manchas de aceite, grasa o pigmentos, e impiden la deposición de partículas del líquido de lavado sobre el material textil (engrisamiento).

Los poliésteres de acuerdo con la invención se caracterizan por una solubilidad en agua con una dureza alemana de 3° a 20°C de 10 a 50% en peso.

La ventaja de estos poliésteres estriba en que las disoluciones en concentraciones de 10 a 50% en peso, en el caso de almacenamiento a 20°C hasta 45°C, presentan a lo largo de varios meses viscosidades en el intervalo de 100 a 8.000 mPas, preferiblemente de 300 a 5.000 mPas.

Los poliésteres en forma de granulado de acuerdo con la invención se pueden incorporar, por lo tanto, también de una manera sencilla en detergentes y productos de limpieza líquidos.

Otro objeto de la invención es el uso de los poliésteres de acuerdo con la invención en detergentes y productos de limpieza, en agentes para el tratamiento posterior de la colada, en particular en un suavizante, en agentes para el cuidado de materiales textiles y agentes para el apresto de materiales textiles. Las formulaciones de detergentes y productos de limpieza en las que se pueden emplear los poliésteres de acuerdo con la invención son en forma de polvo, granulado, pasta, gel o líquidas.

Ejemplos de ellas son detergentes de alta resistencia, detergentes suaves, detergentes de color, detergentes para lana, detergentes para cortinas, detergentes modulares, pastillas detergentes, pastillas de jabón, sales anti-manchas, almidones y jabones de lavado, adyuvantes del planchado.

Otro objeto de la invención son detergentes y productos de limpieza sólidos que contienen los poliésteres sólidos arriba descritos.

Otro objeto de la invención son detergentes y productos de limpieza líquidos que contienen los poliésteres sólidos arriba descritos.

5 Los poliésteres de acuerdo con la invención se distinguen, de manera sorprendente, también por un extraordinario comportamiento frente al goteo, en particular durante el lavado de material cerámico y vidrio. En el caso de la limpieza de superficies duras a base de piedra, material cerámico, vidrio, metal o material sintético, se reduce la tendencia a deposiciones de cal así como al ensuciamiento renovado de la superficie tratada, se dificulta la adherencia de la suciedad y se facilita la limpieza renovada de las superficies.

10 Los poliésteres de acuerdo con la invención pueden incorporarse, por consiguiente, también en productos para la limpieza del hogar, por ejemplo productos de limpieza para todo uso, detergentes para lavavajillas, agentes abrillantadores, agentes para la limpieza de alfombras y agentes impregnantes, agentes de limpieza y productos de mantenimiento para suelos y otras superficies duras, p. ej. de material sintético, material cerámico, vidrio o superficies revestidas con nanopartículas.

15 Ejemplos de productos de limpieza técnicos son productos de limpieza de materiales sintéticos y productos de mantenimiento, por ejemplo para carcasas y accesorios para el automóvil, así como productos de limpieza y del cuidado para superficies pintadas tales como por ejemplo, carrocerías de automóviles.

20 Las formulaciones de detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención contienen al menos 0,01% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 10% en peso y de manera particularmente preferida de 0,2 a 3% en peso de los poliésteres de acuerdo con la invención, referido al peso total de las formulaciones detergentes y de productos de limpieza.

25 Preferiblemente, los detergentes y productos de limpieza líquidos contienen los poliésteres de acuerdo con la invención en cantidades en peso de 0,05 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 3% en peso, de manera particularmente preferida de 0,5 a 2,0% en peso, referido al peso total de las formulaciones detergentes y de productos de limpieza.

30 Preferiblemente, los detergentes y productos de limpieza sólidos contienen los poliésteres de acuerdo con la invención en cantidades ponderales de 0,1 a 5% en peso, preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, de manera particularmente preferida de 1,0 a 2,0% en peso, referido al producto acabado.

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

40 Los detergentes y productos de limpieza de acuerdo con la invención pueden contener sustancias constitutivas habituales tales como tensioactivos, emulsionantes, sustancias estructurales, catalizadores y activadores de blanqueo, agentes secuestrantes, inhibidores del engrisamiento, inhibidores de la transferencia de color, agentes de fijación del color, enzimas, abrillantadores ópticos y componentes plastificantes. Además, formulaciones o partes de la formulación pueden ser coloreadas y/o perfumadas de manera preestablecida mediante colorantes y/o sustancias aromatizantes.

45 **Ejemplos:**

Poliéster 1

50 En un matraz de cuatro bocas de 1 l con agitador KPG, termómetro interno, tubo de introducción de gas y puente de destilación se dispusieron 227,9 g (3 mol) de 1,2-propanodiol, 66,4 g (1,07 mol) de etilenglicol, 72,9 g (0,35 mol) de tetraetilenglicolmetiléter, 291,3 g (1,50 mol) de éster dimetilico del ácido tereftálico y 148,1 g (0,5 mol) de sal Na del éster dimetilico del ácido 5-sulfoisoftálico, y la mezcla de reacción se inertizó mediante la introducción de N₂. En contracorriente se añaden a continuación a la mezcla de reacción 0,5 g de tetraisopropilato de titanio y 0,3 g de acetato de sodio. La mezcla se calienta hasta aprox. 160°C durante aprox. 15 a 20 minutos. A esta temperatura comienza la transesterificación; el metanol resultante se separa por destilación.

55 Durante la destilación, la temperatura se eleva hasta 210°C en el espacio de 3 h. A continuación, se enfría hasta 195°C y, en el espacio de 1 h, la presión se reduce a 10 mbar. Durante la destilación en vacío durante tres horas, la condensación se completa mediante separación por destilación de la cantidad de alcohol en exceso. Durante 5

minutos, el vacío se reduce a 5 mbar, a continuación se ventila con N₂ y la masa fundida se dispone sobre bandejas.

Poliéster 2

5 En un matraz de cuatro bocas de 1 l con agitador KPG, termómetro interno, tubo de introducción de gas y puente de destilación se dispusieron 210,6 g (2,77 mol) de 1,2-propanodiol, 60,5 g (0,98 mol) de etilenglicol, 145,8 g (0,7 mol) de tetraetilenglicolmetiléter, 291,3 g (1,50 mol) de éster dimetílico del ácido tereftálico y 148,1 g (0,5 mol) de sal Na del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico, y la mezcla de reacción se inertizó mediante la introducción de N₂. En
10 contracorriente se añaden a continuación a la mezcla de reacción 0,5 g de tetraisopropilato de titanio y 0,3 g de acetato de sodio. La mezcla se calienta hasta aprox. 160°C durante aprox. 15 a 20 minutos. El proceso ulterior tiene lugar como se describe en "Poliéster 1".

Poliéster 3

15 En un matraz de cuatro bocas de 1 l con agitador KPG, termómetro interno, tubo de introducción de gas y puente de destilación se dispusieron 182,6 g (2,40 mol) de 1,2-propanodiol, 84,5 g (1,36 mol) de etilenglicol, 145,8 g (0,7 mol) de tetraetilenglicolmetiléter, 291,3 g (1,50 mol) de éster dimetílico del ácido tereftálico y 148,1 g (0,50 mol) de sal Na del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico, y la mezcla de reacción se inertizó mediante la introducción de N₂. En
20 contracorriente se añaden a continuación a la mezcla de reacción 0,5 g de tetraisopropilato de titanio y 0,3 g de acetato de sodio. La mezcla se calienta hasta aprox. 160°C durante aprox. 15 a 20 minutos. El proceso ulterior tiene lugar como se describe en "Poliéster 1".

Poliéster 4V (Ejemplo comparativo)

25 En un matraz de cuatro bocas de 1 l con agitador KPG, termómetro interno, tubo de introducción de gas y puente de destilación se dispusieron 233,0 g (3,75 mol) de etilenglicol, 72,9 g (0,35 mol) de tetraetilenglicolmetiléter, 291,3 g (1,50 mol) de éster dimetílico del ácido tereftálico y 148,1 g (0,50 mol) de sal Na del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico, y la mezcla de reacción se inertizó mediante la introducción de N₂. En contracorriente se añaden a
30 continuación a la mezcla de reacción 0,5 g de tetraisopropilato de titanio y 0,3 g de acetato de sodio. La mezcla se calienta hasta aprox. 160°C durante aprox. 15 a 20 minutos. El proceso ulterior tiene lugar como se describe en "Poliéster 1".

35 Tabla 1: Comportamiento de solubilidad: disolución acuosa al 40% a 22°C; valores de viscosidad medidos inmediatamente después de la síntesis y al cabo de 28 días

Poliéster	Viscosidad a 22°C [mPas] el día 1	Viscosidad a 22°C [mPas] el día 28
1	500	650, transparente
2	450	650, de transparente a opaco
3	800	después de 17 días, ligeramente pastoso
4V	resistente al corte	--

medición de la viscosidad, husillo 2 de Brookfield, 20 revoluciones, 22°C

40 Análogamente al Ejemplo 1, se preparan los poliésteres indicados en la Tabla 2 y se mide la viscosidad tal como se describe precedentemente. Los Ejemplos 5V a 9V son Ejemplos comparativos.

Tabla 2

Polímero	DMT [mol]	5-SIM [mol]	TetGME [mol]	EG [mol]	PG [mol]	Aspecto, Viscosidad {mPas}, día 1	Aspecto, Viscosidad [mPas], día x
5V	3	1	1	1	1,05	turbio, 30.000	día 3, sólido
6V	3	1	1	1	1,16	turbio, 35.000	día 3, sólido
7V	3	1	1	1	1,28	turbio, 20.000	día 10, pastoso
8V	3	1	1	1	1,42	ligeramente turbio, 1.000	día 17, pastoso
9V	3	1	1	1	1,61	ligeramente turbio, 1.000	día 28, 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, transparente, 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 del ácido tereftálico
 5 5-SIM = sal Na del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico
 TetGME = tetraetilenglicolmetiléter
 EG = etilenglicol
 PG = 1,2-propilenglicol

- 10 El efecto inhibitor del engrisamiento en materiales textiles de poliéster (Testex PES 730):
 Los polímeros se añaden a las lejías de lavado respectivas en una concentración de 60 ppm (principio activo), referido a la formulación de detergente de ensayo (O). Las lejías de lavado contienen 6 g/l de la formulación "O". A la lejía de lavado se añaden 100 mg de una mezcla de aceite de oliva/negro de gas y se dispersa en el líquido de lavado durante 5 minutos con agitación. A continuación, en la lejía de lavado, así acondicionada, se lava tejido de
 15 poliéster 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.

- Después de aclarar durante 4 veces con agua fresca, el tejido de ensayo se seca primero y a continuación se determina su grado de blancura con un fotómetro espectral Elrepho y se determina la remisión frente a un tejido de
 20 ensayo estándar no tratado Testex® PES 730. Remisión [%, 457 nm] / 400 nm filtro de borde.

- Como remisión se designa el grado de blancura del tejido de ensayo utilizado después del lavado en comparación con un tejido no tratado (= 100%). Cuanto más próximo se encuentre el valor de medición (medido en un fotómetro espectral Elrepho) de 100%, tanto más blanco será el tejido de ensayo medido y tanto más eficaz será el poliéster.
 25

Tabla 3

	Formulación "O"	Poliéster 1	Poliéster 2	Poliéster 3	Poliéster 10
Remisión [%]	69,4	84,9	85,1	81,1	78,4

- 30 Formulación (O):
 Componentes en porcentaje en peso:
 A jabón de potasa de coco (al 27%) 3 %
 B 1,2-propanodiol 5 %
 C Genapol LA-070 (Clariant) 4 %

ES 2 519 343 T3

	laurilalcoholetoxilatos, 7 OE	
D	alquilbencenosulfonato (Marlon A350 / al 50%)	17 %
E	cumolsulfonato de sodio	0,5 %
F	ácido cítrico (disolución al 30%)	0,6 %
5 G	agua	hasta 100
	valor del pH:	7,5-7,6

REIVINDICACIONES

1. Poliésteres, que se pueden obtener por polimerización de los componentes de

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

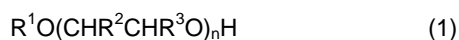
b) opcionalmente, uno o varios ácidos dicarboxílicos con contenido en grupos sulfo, sus sales y/o sus anhídridos y/o sus ésteres,

10

c) 1,2-propilenglicol,

d) etilenglicol,

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



en donde

20 R^1 representa un grupo alquilo con 1 a 22 átomos de C lineal o ramificado, saturado o insaturado, R^2 y R^3 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o representan un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

n es un número de 1 a 50,

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



en donde

30 m representa un número de 1 a 10 y

X representa hidrógeno o un ion de un metal alcalino, y

g) opcionalmente, uno o varios compuestos polifuncionales de acción reticulante,

35 con la condición de que esté presente al 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 sea mayor que o igual a 1,70.

2. Poliésteres según la reivindicación 1, caracterizados por que la relación molar de 1,2-propilenglicol : etilenglicol es de 1,70 a 10,0.

40

3. Poliésteres según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados por que la relación molar de 1,2-propilenglicol : etilenglicol es de 2,7 a 5,0.

4. Poliésteres según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, que se pueden obtener mediante polimerización de los componentes a) a g) en las siguientes relaciones molares, referidas a 1 mol de componente a):

0 a 4 mol de componente b),

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

0,1 a 4 mol de componente e),

0 a 4 mol de componente f),

50 0 a 0,2 mol de componente g).

5. Poliésteres según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, que se pueden obtener mediante polimerización de los componentes a) a g) en las siguientes relaciones molares, referidas a 1 mol de componente a):

0,1 a 2 mol de componente b),

55 0,5 a 4 mol de la suma de los componentes c) + d),

0,1 a 4 mol de componente e),

0 mol de componente f),

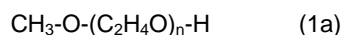
0 mol de componente g).

60 6. Poliésteres según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados por que el componente a) es un

compuesto del grupo ácido tereftálico, ésteres alquílicos C₁-C₄ del ácido tereftálico, ácido isoftálico y ésteres alquílicos C₁-C₄ del ácido isoftálico.

5 7. Poliésteres según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados por que el componente b) es un compuesto del grupo ácido 5-sulfoisoftálico, sales de metales alcalinos del ácido 5-sulfoisoftálico, ésteres dialquílicos (C₁-C₄) del ácido 5-sulfoisoftálico y sal de metales alcalinos de ésteres dialquílicos (C₁-C₄) del ácido 5-sulfoisoftálico.

10 8. Poliésteres según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados por que el componente e) es un polialquilenglicolmonometiléter de la fórmula (1a)



con n = 2 a 10.

15 9. Procedimiento para la preparación de los poliésteres según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 mediante policondensación de los componentes a) a g).

20 10. Uso de los poliésteres según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8 en detergentes y productos de limpieza, en un suavizante, en agentes para el cuidado de materiales textiles y agentes para el apresto de materiales textiles.

11. Uso según la reivindicación 10 en calidad de polímero desprendedor de la suciedad.

25 12. Detergente o producto de limpieza sólido, que contiene uno o varios de los poliésteres según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8.

13. Detergente o producto de limpieza líquido, que contiene uno o varios de los poliésteres según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8.

30 14. Detergente o producto de limpieza según la reivindicación 12 ó 13, que contiene 0,1 a 10% en peso de los poliésteres, referido al peso total del detergente, producto conservante o de limpieza.