(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 547 811**

(51) Int. CI.:

C08G 63/66 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2012 E 12700708 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2015 EP 2670787**

(54) Título: **Polímeros de liberación de la suciedad**

(30) Prioridad:

31.01.2011 EP 11152784
31.01.2011 EP 11152785

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2015

(73) Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL

(72) Inventor/es:

CROSSMAN, MARTIN, CHARLES;
JARVIS, ADAM, PETER;
ROGERS, SUSANNE, HENNING y
WINTER, JEREMY, NICHOLAS

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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 de liberación de la suciedad

Campo técnico

La presente invención se refiere a polímeros de liberación de la suciedad mejorados que se pueden incorporar en composiciones detergentes líquidas alcalinas para ayudar a la limpieza de suciedad grasienta en tejidos, particularmente tejidos que comprenden poliéster.

Antecedentes

El documento US4411831 (Purex) se refiere a la inclusión de un polímero de liberación de la suciedad (SRP, *Soil Release Polymer*) en una composición detergente líquida. Tiene como objeto proporcionar un detergente líquido que tiene propiedades de liberación de la suciedad y que es estable frente a la separación y la precipitación durante largos periodos de tiempo. La composición detergente acuosa estable consiste esencialmente en (en peso): de un 0,2 a un 20,0 % de un copolímero de tereftalato de etileno/ tereftalato de polioxietileno; de un 5 a un 40 % de un detergente aniónico específico; hasta un 40 % de un detergente no iónico específico; y un tampón suficiente para mantener el pH de la composición acuosa en un intervalo de 5,0 a 9,0. Los polímeros de liberación de la suciedad preferidos para estos líquidos se menciona que son: Zelcon 4780 (DuPont) y Milease T (ICI Americas). Se enseña que cuando se formulan los líquidos hay que protegerlos frente a un elevado pH o al desarrollo de un elevado pH durante el almacenamiento. Esto se debe a que los agentes de liberación de la suciedad usados se hidrolizarán en el intervalo alcalino. Para estos polímeros la hidrólisis se dice que puede llegar a ser objetable cuando el pH comienza a ser superior a 8,5 y puede ser un problema serio por encima de 9,0.

Estos tipos de SRP de poliéster, desde entonces, se han desarrollado considerablemente para mejorar su rendimiento, especialmente en composiciones en polvo. Los SRP más recientes, por ejemplo, se describen de modo general en el documento EP991743 (Clariant) y el documento EP2135931 (Procter & Gamble).

El documento EP311342 (P&G) se ocupa de ésteres con remates en los extremos que son agentes de liberación de la suciedad los cuales son productos compatibles con composiciones detergentes granulares alcalinas. Los ésteres, que comprenden unidades tereftaloílo y unidades oxi-1,2-alquilenoxi sustituidas asimétricamente, son sulfoaroílos con remates en los extremos. Polímeros con remates en los extremos cargados como estos no son adecuados generalmente para composiciones líquidas.

Una línea de desarrollo de polímeros de liberación de la suciedad (o más exactamente oligómeros) ha sido prepararlos con bajo peso molecular. En esta memoria descriptiva el término “polímero” se usa tanto para polímeros como para oligómeros, independientemente del peso molecular. Los presentes inventores han descubierto que, aunque tales polímeros de bajo peso molecular tienen un rendimiento excelente en composiciones en polvo, el bajo peso molecular parece haber aumentado su susceptibilidad a la pérdida de rendimiento por hidrólisis alcalina cuando se incluyen en detergentes líquidos alcalinos. Por tanto, si bien el SRP de los ejemplos del documento WO2009/153184 tiene un rendimiento excelente una composición detergente líquida concentrada recién preparada de acuerdo con esa invención, los presentes inventores han determinado ahora que la resistencia del SRP a la hidrólisis durante el almacenado en el líquido detergente a un pH de 7,5 a 9,0 (y la consiguiente pérdida del rendimiento de liberación de la suciedad) es insuficiente para un líquido detergente comercial fuerte. Debido a que tal pH alcalino es útil para reforzar el rendimiento de los tensioactivos y otros ingredientes, es altamente deseable encontrar un nuevo polímero con mejor estabilidad de almacenado a pH alcalino. La inclusión de Trietanolamina (TEA) en la composición empeora las cosas ya que parece catalizar la escisión de los enlaces éster presentes en el SRP. Por tanto, la estabilidad de los SRP conocidos es insuficiente incluso a pH neutro si se incorpora TEA como parte del sistema de tamponado del líquido detergente.

El enfoque adoptado en el documento WO2009/153184 es dosificar un tensioactivo de lavado principal a bajos niveles de modo que el nivel de tensioactivo en el lavado es inferior al normal. Lo que sería el consiguiente rendimiento de lavado insatisfactorio resultante de los bajos niveles de tensioactivo en el lavado, es reforzado por la inclusión de altos niveles de enzimas y polímeros específicos en el líquido. Uno de los polímeros clave que se incluyen preferiblemente a altos niveles en la composición es un poliéster SRP. El usado en los ejemplos del documento WO2009/153184, y también uno de los tres preferidos en la página 39, es de la química de los poliésteres (copolímero de ácido tereftálico/propanodiol con remate en los extremos de metoxi PEG 750). Es vendido con el nombre comercial de Texcare® SRN 170 por Clariant. Se cree ahora que este material es sustancialmente lineal.

A pesar de los intentos de reformular los líquidos detergentes concentrados descritos en el documento WO2009/153184, para eliminar la TEA de la composición, los presentes inventores han sido incapaces de conseguir esto para una dosis viable de 20 ml de un líquido detergente de lavado concentrado. Por tanto, es necesario encontrar un nuevo SRP que sea resistente a la hidrólisis en condiciones moderadamente alcalinas, especialmente en presencia de TEA, y que mantenga además las excelentes propiedades de liberación de la suciedad del Texcare® SRN170.

El documento WO 2006/133868 y el documento WO 2006/133867 (Clariant) describen oliogoésteres del tipo que incluiría el Texcare® SRN170. La fórmula general es:

$$R^1\text{-}(O\text{-}R^2)_a\text{-}[OC(O)R^3C(O)(OR^4)_b]_c\text{-}O\text{-}C(O)R^5\text{-}C(O)O\text{-}(R^6\text{-}O)_d\text{-}R^7$$

Aunque R^2 y R^6 pueden ser alquileno, tal como etileno, propileno, butileno; se prefiere el etileno y no hay divulgación alguna del uso de óxidos de alquileno mixtos como remates en los extremos.

El uso de 1,2-propanodiol en la cadena principal del polímero, tal y como se encontró en Texcare® SRN 170, se describe en muchas publicaciones, por ejemplo, en el documento EP 629690 (P&G). Se encuentra también en el documento anterior EP 185427 (P&G), en el que se dice que confiere una solubilidad del polímero mejorada cuando se usa en lugar del etilenglicol en la cadena principal. El documento EP 185427 contiene algunas enseñanzas generales sobre la modificación de los grupos terminales lejos de las unidades de repetición de EO preferidas rematadas en los extremos. Los ejemplos están en línea con la preferencia general de usar un 100 % de unidades de repetición de EO, con un remate de un grupo alquilo inferior.

La expresión genérica para los agentes de liberación de la suciedad poliméricos del documento EP185427 es:

$$X\text{-}[(OCH_2CH_2)_n(OR^5)_m]\text{-}[(A\text{-}R^1\text{-}A\text{-}R^2)_u(A\text{-}R^3\text{-}A\text{-}R^2)_v]\text{-}A\text{-}R^4\text{-}A\text{=}[(R^5O)_m(CH_2CH_2O)_n]\text{-}X$$

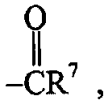
En esta fórmula, el resto $[(A\text{-}R^1\text{-}A\text{-}R^2)_u(A\text{-}R^3\text{-}A\text{-}R^2)_v]\text{-}A\text{-}R^4\text{-}A$- forma la cadena principal. Los grupos $X\text{-}[(OCH_2CH_2)_n(OR^5)_m]$ y $[(R^5O)_m(CH_2CH_2O)_n]\text{-}X$ están unidos generalmente a los extremos de la cadena principal.

En la cadena principal, los restos A son preferiblemente restos éster. Los restos R^1 son esencialmente restos 1,4-fenileno. Los restos R^2 son esencialmente restos etileno, o restos etileno sustituidos con sustituyentes alcoxi o alquilo C_1-C_4. Los restos etileno o etileno sustituidos adecuados incluyen etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1,2-hexileno, 3-metoxi-1,2-propileno y mezclas de los mismos. Preferiblemente, los restos R^2 son esencialmente restos etileno, restos 1,2-propileno o mezclas de los mismos. La inclusión de un porcentaje mayor de restos etileno tiende a mejorar la actividad de liberación de la suciedad de los compuestos. La inclusión de un porcentaje mayor de restos 1,2-propileno tiende a mejorar la solubilidad en agua de los compuestos. Los restos R^3 preferidos son aquellos que son restos 1,3-fenileno sustituidos. Los restos R^4 son restos R^1 o R^3, o mezclas de los mismos.

Los restos $-(R^5O)-$ y $-(CH_2CH_2O)-$ de los remates en los extremos $[(R^5O)_m(CH_2CH_2O)_n]$ y $[(CH_2CH_2O)_n(OR^5)_m]$ se pueden mezclar conjuntamente o preferiblemente forman bloques de restos $-(R^5O)-$ y $-(CH_2CH_2O)-$. Preferiblemente, los bloques de restos $-(R^5O)$ se sitúan junto a la cadena principal. Cuando R^5 es el resto $-R^2\text{-}A\text{-}R^6$--, m es 1; asimismo, el resto- $R^2\text{-}A\text{-}R^6$- se sitúa preferiblemente junto a la cadena principal del compuesto.

Para R^5, el alquileno C_3-C_4 preferido es C_3H_6 (propileno); cuando R^5 es alquileno C_3-C_4, m es preferiblemente de 0 a 5 y siendo lo más preferible 0. R^6 es preferiblemente metileno o 1,4-fenileno.

El resto $-(CH_2CH_2O)-$ preferiblemente comprende al menos un 75 % en peso del resto $[(R^5O)_m(CH2CH2O)_n]$ y siendo lo más preferible un 100 % en peso (m es 0). X puede ser H, alquilo C_1-C_4 o



en la que R^7 es alquilo C_1-C_4. X es preferiblemente metilo o etilo, y siendo lo más preferible metilo.

El valor para cada n es al menos 6, pero es preferiblemente al menos 10. El valor para cada n varía normalmente de 12 a 113. Normalmente, el valor para cada n está en el intervalo de 12 a 43.

En el documento EP185427 se enseña que, tanto en la descripción general como en los ejemplos, los polímeros preferidos no tienen el grupo R^5O presente.

Divulgaciones similares se efectúan en el documento EP 199403 y el documento EP 629690 y, más recientemente, se repiten en el documento EP 2 135 931.

El documento EP 1 661 933 (Sasol) describe oliogoésteres anfifílicos no iónicos que tienen propiedades de liberación de la suciedad tras el almacenado en un líquido detergente alcalino.

En las fórmulas de los ejemplos un bloque de PO de hasta 10, pero preferiblemente de 2 a 4 puede estar adyacente al bloque medio. El material ensayado tiene 4 PO. El bloque medio es esencialmente 1,4-fenileno y 1,2-propilideno. No se hace mención a la formación de un bloque medio usando 2,3-butanodiol u otros dioles que dan como resultado dos sustituyentes alquilo en una cadena principal de etileno.

A pesar del gran volumen de divulgaciones del estado de la técnica de polímeros de liberación de la suciedad basados en poliéster sigue existiendo la necesidad de un polímero, o polímeros que combinen la resistencia a la hidrólisis en líquidos alcalinos con un buen rendimiento de liberación de la suciedad en tejidos de poliéster.

Sumario de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporciona un polímero lineal de liberación de la suciedad de fórmula (I):

$$X\text{-}[(EO)_q\text{-bloque-}(PO)_p]\text{-}[(A\text{-}R^1\text{-}A\text{-}R^2)_n]\text{-}A\text{-}R^1\text{-}A\text{-}[(PO)_p\text{-bloque-}(EO)_q]\text{-}X \quad (I)$$

en la que los restos de unión A son ésteres,

en la que los restos R^1 son restos 1,4-fenileno,

en la que los restos R^2 son restos etileno sustituidos con sustituyentes alquilo C_{1-4} y los restos R^2 comprenden restos etileno sustituidos derivados de la condensación del 2,3-butanodiol,

en la que los bloques de EO son 100 % óxido de etileno (CH_2CH_2O),

en la que los bloques de PO son 100 % óxido de propileno ($CH_2CH(CH_3)O$),

en la que p es un número de 2 a 50, preferiblemente de 5 a 45, más preferiblemente de 6 a 40, aún más preferiblemente de 7 a 40 y siendo lo más preferible de 8 a 40, incluso de 11 a 35;

en la que q es un número de 6 a 120, preferiblemente de 18 a 80, siendo lo más preferible de 40 a 70, con la condición de que q sea mayor que p y, preferiblemente, q sea al menos 1,5 veces mayor que p;

en la que X es un resto de remate adecuado, seleccionado preferiblemente de entre alquilo C_{1-4}, ramificado y sin ramificar;

en la que n es un número de 2 a 16.

Debido a que es un promedio, n no es necesariamente un número entero para el polímero en masa. Lo mismo es cierto, en menor medida, para p y q. Puesto que p y q se preparan mediante rutas de polimerización aniónica (lo que da como resultado bloques de polímero con longitudes de bloque muy discretas) frente al bloque medio preparado mediante rutas de policondensación (lo que da como resultado bloques de polímero con longitudes de bloque más polidispersas).

En la fórmula (I) el resto $[(A\text{-}R^1\text{-}A\text{-}R^2)_n]\text{-}A\text{-}R^1\text{-}A\text{-}$ forma el bloque medio o cadena principal del polímero y, aparte de la elección de R^2, puede ser sustancialmente idéntico a bloques medios de polímero conocidos para polímeros de liberación de la suciedad. Estos se describen con más detalle a continuación. Para lograr las ventajas de la invención, impidiendo el ataque hidrolítico sobre los enlaces éster, los restos A más próximos a los bloques de PO son ésteres. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que los bloques de PO definidos adyacentes a esos restos éster terminales impiden la hidrólisis de esos restos éster. La protección de esos restos éster se ha encontrado que proporciona un beneficio significativo en términos de la estabilidad total. Se cree que es debido a la hidrólisis, que comienza desde el extremo del bloque medio, que escinde inmediatamente el bloque terminal de EO funcional del bloque medio, la parte del polímero sustantiva para el tejido, si ocurre. Esta escisión de los bloques terminales de PEO hidrófilos $(EO)_q$ del bloque medio sustantivo para el tejido (que contiene, por ejemplo, fenileno/alquileno) reduce las propiedades de liberación de la suciedad del polímero.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un líquido detergente alcalino que comprende al menos un 10 % p/p de un tensioactivo no jabonoso y al menos un 1 % p/p del polímero de liberación de la suciedad de acuerdo con el primer aspecto de la invención, preferiblemente el líquido tiene un pH sin diluir de al menos 7,4, más preferiblemente de al menos 7,8. Para obtener el beneficio de la estabilidad hidrolítica mejorada es preferible que el líquido detergente alcalino tenga un pH sin diluir como máximo de 9, preferiblemente como máximo de 8,4, incluso como máximo de 8,2. El líquido puede comprender al menos un 1 % p/p de trietanolamina.

Descripción detallada de la invención

Todos los porcentajes son en tanto por ciento en peso excepto si se indica de otro modo o donde el contexto indique de un modo obvio que se pretende otra cosa.

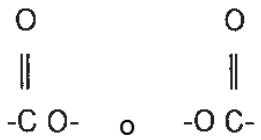
La invención proporciona un polímero de liberación de la suciedad estable de alto rendimiento adecuado para su incorporación en líquidos detergentes concentrados alcalinos, incluso en presencia de trietanolamina, y que tienen la fórmula (I):

$$X\text{-}[(EO)_q\text{-bloque-}(PO)_p]\text{-}[(A\text{-}R^1\text{-}A\text{-}R^2)_n]\text{-}A\text{-}R1\text{-}A\text{-}[(PO)_p\text{-bloque-}(EO)_q]\text{-}X \quad (I)$$

X-[$(EO)_q$-bloque-$(PO)_p$]- y -[$(PO)_p$-bloque-$(EO)_q$]-X están unidos generalmente a los extremos del bloque medio o cadena principal del polímero. El bloque medio es responsable de hacer que el polímero sea sustantivo para el tejido, particularmente para los tejidos de poliéster. Los remates en los extremos de los bloques grandes de grupos EO son muy hidrófilos y puede considerarse que oscilan alejándose del tejido para proporcionar la modificación de la superficie que promueve la liberación de la suciedad. Por tanto, es una característica esencial de los polímeros de la presente invención tener un bloque o bloques terminales de EO rematados.

Bloque medio o cadena principal

Los restos de unión A son ésteres. En la estructura del polímero tal éster se puede formar de cualquier modo alrededor y por tanto, puede adoptar la forma del resto:



Los restos R^1 comprenden restos 1,4-fenileno.

Los restos R^2 son restos etileno sustituidos con sustituyentes alquilo C_{1-4}. Un resto etileno sustituido preferido es una mezcla de 1,2-propileno que se deriva de la condensación del 1,2-propanodiol, y de 2,3-butileno, que se deriva de la condensación del 2,3-butanodiol.

El polímero debe ser, preferiblemente, no iónico ya que los polímeros iónicos no están generalmente en una fase estable en líquidos detergentes concentrados alcalinos.

Se ha descubierto que el valor de n tiene que ser al menos 2 para que los compuestos de la presente invención tengan suficiente sustantividad para el poliéster. El valor máximo para n se determina generalmente mediante el procedimiento mediante el cual se prepara el compuesto, pero puedo variar hasta 26, es decir, los agentes de liberación de la suciedad de la presente invención son oligómeros o polímeros de bajo peso molecular. A modo de comparación, los poliésteres usados en la fabricación de fibras normalmente tienen un peso molecular mucho mayor con n de 50 a 250. Normalmente, n varía de 2 a 16, preferiblemente de 4 a 9. Generalmente, cuanto mayor es el valor de n, menos soluble es el polímero.

Bloque terminal

El polímero puede tener dos bloques terminales, uno en cada extremo, o un único bloque terminal en uno u otro extremo. El bloque terminal, cuando está presente, se unirá a un resto éster del bloque medio. Las fórmulas dadas a lo largo de las reivindicaciones y la descripción se deben interpretar como que incluyen los polímeros que tienen una u otra variante del único bloque terminal y los polímeros que tienen dos bloques terminales.

Para obtener la combinación de propiedades de liberación de la suciedad y de estabilidad hidrolítica cuando se almacenan en un líquido alcalino y se suministran desde el mismo, los grupos PO del bloque terminal se organizan en bloques adyacentes a los restos éster terminales del bloque medio y los grupos EO del bloque terminal se organizan de modo análogo en bloques más separados del bloque medio. Se usan bloques de EO y PO puros, es decir, del 100 %. Un bloque de EO preferido se prepara usando un PEG con remate tal como un PEG con remate de metilo, o mPEG. El peso molecular, Mw, del mPEG puede estar en el intervalo de 700 a 3000 Da.

El bloque de PO consiste en un 100 %, en número, de unidades de PO. El número, p, de unidades en el bloque de PO es de 2 a 50, preferiblemente de 5 a 45, más preferiblemente de 6 a 40, aún más preferiblemente de 7 a 40 y siendo lo más preferible de 8 a 40, incluso de 11 a 35.

Los polímeros preferidos tienen un bloque de EO que tiene más unidades que el bloque de PO, preferiblemente el bloque de EO tiene al menos 1,5 veces el número de moles o unidades (q) que el bloque de PO (p).

El remate en los extremos terminales X en el bloque de EO es preferiblemente lo más pequeño posible, por ejemplo alquilo C_1-C_4. X es preferiblemente metilo, etilo, o n-butilo y siendo lo más preferible metilo o n-butilo.

q es al menos 6, pero es preferiblemente al menos 10. El valor para q varía normalmente de 18 a 80. Normalmente, el valor para q está en el intervalo de 30 a 70, preferiblemente de 40 a 70.

Puesto que el valor para q aumenta, el valor para n debe aumentar de modo que el polímero se deposite bien sobre el tejido durante el lavado.

Los compuestos preferidos de la presente invención son polímeros que tienen la fórmula (II):

$$X\text{-}[(OCH_2CH_2)_q\text{-}]\text{-bloque-}[(OCH_2CH(CH_3))_p]\text{-}[(OC(O)\text{-}R^1\text{-}C(O)O\text{-}R^2)_n]$$
$$\text{-}OC(O)\text{-}R^1\text{-}C(O)O\text{-}[((CH_3)CHCH_2O)_p\text{-}]\text{-bloque-}[(CH_2CH_2O)_q]\text{-}X \quad (II)$$

en la que los restos R^1 son todos restos 1,4-fenileno; los restos R^2 son todos restos etileno sustituidos, cada X es alquilo C_{1-4}, preferiblemente metilo o n-butilo; cada q es de 12 a 120; cada p es de 2 a 50, preferiblemente de 6 a 40; y n es de 2 a 10.

Los poliésteres de bloques de fórmula II son poliésteres de bloques lineales. Para estos poliésteres de bloques lineales preferidos, n preferiblemente varía de 3 a 9, especialmente para aquellos preparados a partir de tereftalato de dimetilo, y 1,2-propilenglicol. Los más preferidos de estos poliésteres de bloques lineales son aquellos en los que n es de 3 a 5. Siendo lo más preferible, en la fórmula (II), en el polímero de acuerdo con la presente invención que p sea de 11 a 50 y q sea de 18 a 60.

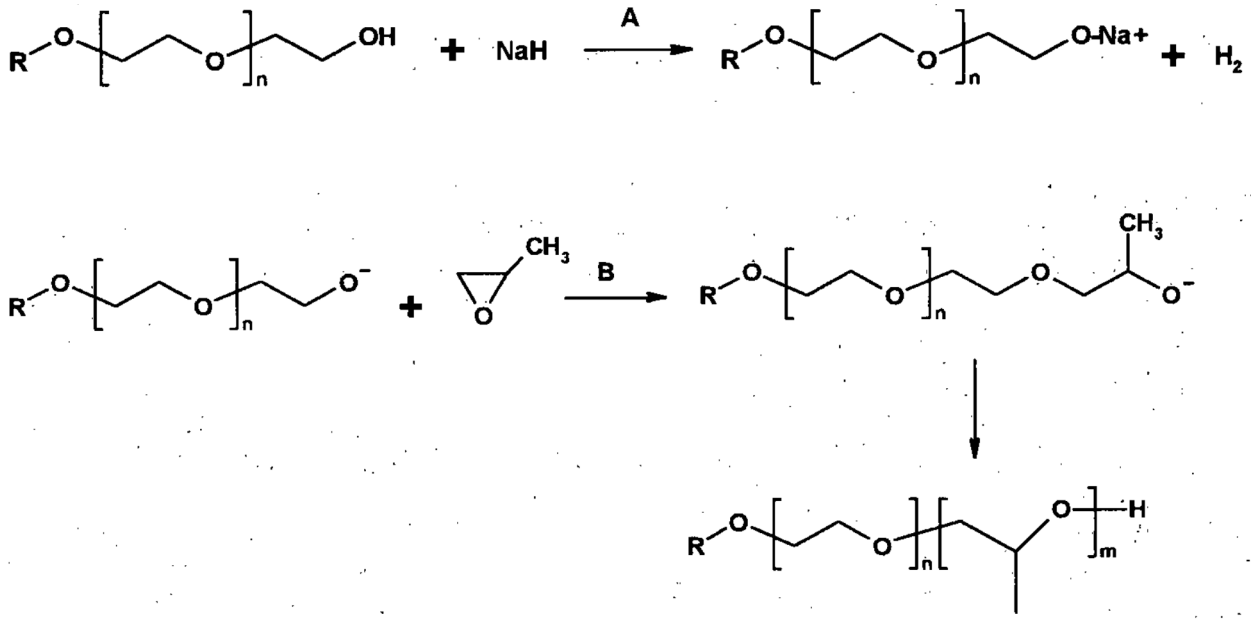
Los polímeros de liberación de la suciedad de la presente invención se pueden preparar mediante métodos conocidos para el experto en la materia. El documento US 4.702.857 y el documento US 4.711.730 describen un método de síntesis que se puede adaptar para producir los poliésteres de bloques de la presente invención.

En un procedimiento preferido, los bloques terminales se preparan en un proceso separado y se añaden después al bloque medio. Se describe a continuación un procedimiento adecuado para la fabricación de los copolímeros de bloques usados para los bloques terminales.

Fabricación de los bloques terminales

En un procedimiento preferido, los bloques terminales se preforman mediante polimerización aniónica del óxido de propileno usando un PEG monofuncional preformado como iniciador. Dicho procedimiento se describe, por ejemplo, en M. I. Malik, B. Trathnigg, C.O. Kappe, *Macromol. Chem. Phys*., 2007, 208, 2510-2524.

El esquema de reacción se expone a continuación:



Reacción A: El hidruro sódico reacciona con el PEG para dar extremos de cadena activados. Reacción B: La adición del PO transcurre en los extremos de las cadenas de PEG para formar un bloque de PO.

Una alternativa de procedimiento para construir los bloques terminales, pero menos controlable y, por tanto, menos preferida, sería tomar el bloque medio y hacerlo reaccionar con PO y mPEG.

Fabricación del bloque medio

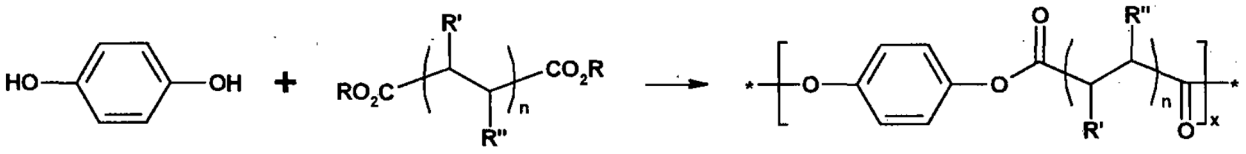
Se prefiere la fabricación del bloque medio mediante condensación de ésteres metílicos del ácido tereftálico con el diol alifático apropiado, preferiblemente usando un exceso de uno de ellos tal y como se expone con más detalle en los siguientes ejemplos. Si el ácido dicarboxílico se usa en forma de éster alquílico, la reacción se lleva a cabo de modo apropiado en presencia de un catalizador básico, a una temperatura elevada, por ejemplo, de 120 a 180 °C, y, si así se desea, a presión reducida. El alcohol inferior, normalmente metanol, generado durante la reacción se elimina mediante destilación.

Los catalizadores adecuados incluyen metales alcalinos y alcalino-térreos, por ejemplo, litio, sodio, calcio y magnesio, así como metales de transición y del Grupo IIB, por ejemplo, antimonio, manganeso, cobalto y zinc. Los catalizadores se usan normalmente en forma de óxidos, carbonatos o acetatos. Un catalizador preferido comprende trióxido de antimonio y acetato de calcio.

Los ésteres y oligómeros producidos en la reacción de condensación (intercambio de éster) se pueden polimerizar entonces hasta el peso molecular deseado, elevando la temperatura adicionalmente, normalmente hasta una temperatura de 180 a 250 °C.

El grado de polimerización se puede controlar mediante cromatografía de exclusión molecular, RMN, y valoraciones de los grupos terminales.

Sin embargo, también es posible obtener un motivo de reconocimiento de poliéster muy similar con los restos éster invertidos si los materiales de partida son ácidos biscarboxílicos alifáticos y un bisalcohol aromático. Por ejemplo, la hidroquinona se puede usar como alcohol aromático y derivados del ácido succínico se pueden usar como ácido carboxílico (en este caso, R' y R" = H).



Peso molecular

Los polímeros preferidos para usar en las composiciones detergentes líquidas tienen pesos moleculares, Mw, en un intervalo de 1000 a 20000, preferiblemente de 1500 a 10000.

La polidispersidad de los polímeros se prefiere que sea inferior a 3.

Los polímeros de la presente invención son adecuados para su incorporación en composiciones detergentes líquidas alcalinas. Los polímeros se pueden incorporar en composiciones detergentes en cantidades del 0,3 al 15 % p/p, preferiblemente del 1 al 10 % p/p, siendo lo más preferible del 1,5 al 7 % p/p.

La invención se describirá ahora adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

El 2,3-butanodiol usado era una mezcla de la forma meso y racémica de Aldrich: B84904, 2,3-Butanediol, 98 %, Nº CAS 513-89-5.

Evaluación de liberación de la suciedad (DMO)

El DMO es aceite de motor sucio. Se disolvió o se dispersó el polímero de liberación de la suciedad en bases de detergente líquido concentrado alcalino para preparar las composiciones detergentes líquidas concentradas alcalinas dadas en la Tabla 1.

MPG es mono propilen glicol

TEA es trietanolamina

Neodol 25-7 es un alcohol C_{12-15} no iónico con 7 moles de EO (de Shell)

Ácido LAS es un ácido alquilbenceno sulfónico C_{12-14} lineal

Prifac ® 5908 es ácido graso láurico saturado de Croda

SLES 3EO es lauril éter sulfato sódico con 3 moles de EO

Empigen ® BB es una alquil betaína de Huntsman

EPEI es Sokalan ® HP20 -PEI(600) 20 EO de BASF

Perfume es perfume que no contiene aceite

Tabla 1 -Composiciones detergentes líquidas

	Composición A (5x)	Composición B (3x)
Componente	% de Ingrediente (como 100 % activo)	
Agua desmin. (inicial - se añade más cuando se ajusta el pH)	27,85	45,91
MPG	20,00	20,00
TEA	2,00	1,14
Neodol 25-7	12,74	7,28
Ácido LAS	8,49	4,85
Prifac ® 5908	1,50	0,86
SLES 3EO	4,24	2,42
Empigen ® BB	1,50	0,86
EPEI	5,50	3,14
Polímero de liberación de la suciedad	3,75	2,14
Perfume	2,43	1,39
orificio de ajuste del pH*	10,00	10,00
TOTAL	100,00	100,00
* que comprende NaOH (añadido a partir de una solución al 47 %) hasta el pH requerido, y equilibrio con agua desmineralizada.		

Esencialmente la composición B (3x) es una dilución de la composición A (5x) (es decir, la concentración en porcentaje del ingrediente 5x x 20/35. Una composición 5x es aquella diseñada para tener una dosis recomendada por lavado de 20 ml; una composición 3x es aquella que tiene una dosis recomendada por lavado de aproximadamente 35 ml. Las excepciones al escalado entre las composiciones A y B son el nivel de agua y el nivel de hidrótopo de MPG que se mantienen al 20 % para ambas composiciones.

Las composiciones, que comprenden el polímero, se almacenaron para permitir que el polímero fuera expuesto a las condiciones en las que puede sufrir la hidrólisis, con la consiguiente reducción del rendimiento de liberación de la suciedad.

Así pues mientras que el nivel teórico de polímero dosificado al lavado se expone que es, digamos, de 50 ppm el nivel real usado tras el almacenado sería menor debido a la degradación del polímero durante el almacenado.

Procedimiento de lavado

Todos los lavados y pre-lavados se llevaron a cabo en un Tergotómetro que contenía 1 litro de licor de lavado a 25 °C. Los licores de lavado se prepararon usando agua 26 °fH. La velocidad del Tergotómetro se ajustó a 100 oscilaciones/minuto para todos los pre-lavados y lavados.

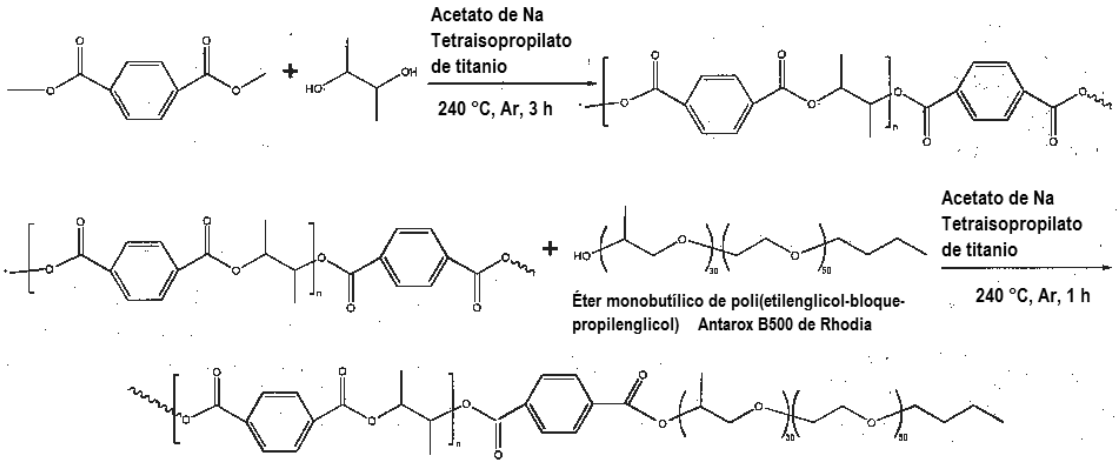
La concentración del producto de la composición de tabla 1 añadida al licor de lavado fue de 1,3 g/l para la composición A (5x).

Se llevaron a cabo dos pre-lavados de 30 minutos de piezas de ensayo de poliéster tricotadas con lastre de algodón y poliéster de tal modo que el peso total del tejido fue de 40 g y la relación de algodón : poliéster fue 1:1. Después de cada prelavado el tejido se aclaró dos veces (durante 20 segundos) en agua 26 °fH y se secó. Se usó un nuevo lastre para cada prelavado (y posterior lavado). Una vez se hubieron secado las piezas de ensayo de poliéster, después del segundo pre-lavado, se mancharon usando una gota de aceite de motor sucio (DMO) añadida desde una pipeta de vidrio desechable. Las manchas se extendieron rápidamente con la mano a fin de ayudar a la dispersión por capilaridad y asegurar una mancha uniforme, y se dejó toda la noche antes del lavado. Se incluyeron tres réplicas de piezas de ensayo de poliéster manchadas en cada lavado; se llevaron a cabo tres lavados repetidos.

Se midió el valor de ΔE de la mancha residual seca (con relación al sustrato limpio sin manchas, es decir, el poliéster tricotado) usando un espectrofotómetro de reflectancia Hunterlab Ultrascan XE equipado con un filtro UV a 420 nm. Se incluyó la reflectancia especular.

Los ejemplos 1 y 2 son dos procedimientos para la síntesis de los SRP de acuerdo con la invención. Se prefiere el procedimiento en dos etapas del ejemplo 1 debido a las propiedades superiores del polímero producido.

Ejemplo 1 Síntesis de un SRP de poliéster de tereftalato/2,3-butanodiol con remates en los extremos de EO y bloques de PO usando un procedimiento de reacción en dos etapas



Usando un matraz de fondo redondo de 100 ml y 3 bocas equipado con un termómetro digital, una entrada de argón y un borboteador conectado a un condensador de aire, se pesaron tereftalato de dimetilo (11,64 g, 59,94 mmol) y 2,3-butanodiol (10,80 g, 119,89 mmol) en el matraz, que contenía también una barra de agitación magnética. Se añadieron también el catalizador de condensación tetraisopropilato de titanio (3 gotas) y acetato de sodio (2 espátulas pequeñas). El contenido del matraz se calentó en una corriente constante de argón y con agitación constante. Cuando la temperatura de la mezcla fundida en el matraz llegó a 160 °C, el metanol se eliminó por destilación, indicando que se estaba produciendo la policondensación. El calentamiento continuó hasta que la temperatura de la mezcla llegó a 240 °C, lo que se mantuvo durante 2,75 horas. El contenido del matraz entonces se dejó enfriar hasta aproximadamente 140 °C, momento en el cual se añadió Antarox B500 (suministrado por Rhodia) (11,99 g, 5,99 mmol) al matraz y 3 gotas más de tetraisopropilato de titanio. La mezcla se volvió a calentar hasta 250 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2,5 horas. El producto se purificó mediante sublimación para eliminar cualquier residuo de tereftalato de dimetilo. Rendimiento final = 18,9 g.

RMN ^{1}H (D_2O) - Datos acelerados en la composición líquida de lavado concentrada B tamponada con TEA hasta pH 8 y mantenida a 60 °C durante 8 días (usando RMN ^{1}H como herramienta de seguimiento de la estabilidad del polímero) ha demostrado que el polímero del ejemplo 1 es hidrolíticamente estable.

TD-SEC (THF) - Mn medio = 4.800; Mw medio = 14.150; PD medio = 2,95

Ejemplo 2 -Síntesis de un poliéster de tereftalato/2,3-butanodiol con remates en los extremos de EO y bloques de PO usando un procedimiento de reacción en una etapa

Usando un matraz de fondo redondo de 100 ml y 3 bocas equipado con un termómetro digital, una entrada de argón y un borboteador conectado a un condensador de aire, se pesaron tereftalato de dimetilo (11,64 g, 59,94 mmol), 2,3-butanodiol (10,80 g, 119,89 mmol) y Antarox B500 (suministrado por Rhodia) (11,99 g, 5,99 mmol) en el matraz, que contenía también una barra de agitación magnética. Se añadió también a la mezcla el catalizador de condensación tetraisopropilato de titanio (3 gotas) y acetato de sodio (2 espátulas pequeñas). El contenido del matraz se calentó en una corriente constante de argón y con agitación constante. Cuando la temperatura de la mezcla fundida en el matraz llegó a 160 °C, el metanol se eliminó por destilación, indicando que se estaba produciendo la policondensación. El calentamiento continuó hasta que la temperatura de la mezcla llegó a 240 °C, lo que se mantuvo durante 5 horas. El producto se purificó mediante sublimación para eliminar cualquier residuo de tereftalato de dimetilo. Rendimiento final = 19,7 g. El producto tiene la misma estructura que el producido mediante el ejemplo 1, sometido a los datos a continuación.

RMN ^{1}H (D_2O) - Datos acelerados en la composición líquida B de lavado concentrada tamponada con TEA hasta pH 8 y mantenida a 60 °C durante 8 días (usando RMN ^{1}H como herramienta de seguimiento de la estabilidad del polímero) ha demostrado que el polímero del ejemplo 2 es hidrolíticamente estable.

TD-SEC (THF) - Mn medio= 3.700; Mw medio= 4.150; PD medio = 1,12

Ejemplo 3 -Aumento a escala del ejemplo 1

Para producir el polímero del ejemplo 3 los presentes inventores usaron el mismo procedimiento de síntesis que para el ejemplo 1 con lo siguiente:

DMT = 29,1 g, 149,86 mmol

2,3-Butanol = 27,0 g, 299,72 mmol

Antarox = 29,98 g, 14,99 mmol

Acetato de sodio = 2 espátulas pequeñas

Isopropóxido de titanio (1ª etapa) = 3 gotas

Isopropóxido de titanio (2ª etapa) = 3 gotas

Rendimiento = 54,2 g

Se demostró que el producto polimérico del ejemplo 3 tenía la estructura mostrada para el ejemplo 1. El polímero del ejemplo 3 se caracterizó:

TD-SEC (THF) - Mn medio = 2.700, Mw medio = 3.100; PD medio = 1,14

El polímero se incluyó en la composición líquida de lavado concentrada B tamponada con TEA hasta pH 8,1 y mantenida a 60 °C durante 8 días. Usando RMN ^{1}H como herramienta de seguimiento de la estabilidad del polímero se demostró que este polímero era estable en un líquido detergente alcalino.

Ejemplo 4

El polímero producido en el ejemplo 3 se usó en la composición A tamponada a pH 6,7 en un ensayo de lavado a escala real en una lavadora automática de carga frontal Miele dosificado a 1,3 g/l de producto (50 ppm de polímero). Los controles eran la misma composición sin polímero (equilibrio con agua) (Tabla 2) y la misma composición usando el polímero del estado de la técnica Texcare® SRN170 (Tabla 3).

Tabla 2

Datos del prelavado de manchas aceitosas con base como control			
Mancha	**Delta R**	**LSD95p**	**LSD95n**
Maquillaje 2-CSS3-kPES	0,06	0,63	-0,63
Curry Amarillo-CSS3-kPES	0,25	0,57	-0,57
W30D-PS16	0,29	0,43	-0,43
W30C-PS16	0,77	1,42	-1,42
C09-PS16	0,97	1,18	-1,18
Betún Negro-CSS3-kPES	0,98	3,05	-3,05
W10M-PS16	1,02	1,55	-1,55
W20D-PS16	1,57	2,30	-2,30
E101-PS16	2,15	3,29	-3,29
Curry Verde-CSSS-kPES	3,39	0,59	-0,59
Barra de Labios-CSS3-kPES	4,72	179	-1,79
Grasa Mecánica-CSS3-kPES	5,40	2,37	-2,37
Tomate Aceite de Girasol-CSS3-kPES	7,55	1,69	-1,69
Aceite de Dendé-CSS3-kPES	7,65	0,52	-0,52
Aceite de Cocina Colorante Violeta-CSS3-kPES	9,28	0,56	-0,56
Curry Rojo-CSS3-kPES	11,92	1,27	-1,27
Ragú Aceite de Girasol-CSS3-kPES	13,43	2,12	-2,12

(continuación)

Datos del prelavado de manchas aceitosas con base como control			
Mancha	**Delta R**	**LSD95p**	**LSD95n**
Manteca Colorante Violeta-CSS3-kPES	15,85	3,14	-3,14
Aceite de Motor Sucio-CSS3-kPES	17,58	1,23	-1,23
Aceite de Pimiento Rojo Agua-CSS3-kPES	23,66	1,46	-1,46

Tabla 3

Datos del prelavado de manchas aceitosas con Texcare®SRN170 como control			
Mancha	**Delta R**	**LSD95p**	**LSD95n**
Betún Negro-CSS3-kPES	-8,07	3,05	-3,05
Barra de Labios-CSS3-kPES	-6,83	1,79	-1,79
Aceite de Motor Sucio-CSS3-kPES	-4,43	1,23	-1,23
Curry Verde-CSS3-kPES	-0,46	0,59	-0,59
W20D-PS16	-0,39	2,30	-2,30
W30C-PS16	-0,32	1,42	-1,42
Ragú Aceite de Girasol-CSS3-kPES	-0,25	2,12	-2,12
Aceite de Cocina Colorante Violeta-CSS3-kPES	-0,09	0,56	-0,56
Aceite de Girasol Tomate-CSS3-kPES	-0,08	1,69	-1,69
Curry Amarillo-CSS3-kPES	-0,05	0,57	-0,57
Aceite de Dendé-CSS3-kPES	-0,03	0,52	-0,52
Aceite de Pimiento Rojo Agua-CSS3-kPES	-0,01	1,46	-1,46
W10M-PS16	0,00	1,55	-1,55
Maquillaje 2-CSS3-kPES	0,00	0,63	-0,63
E101-PS16	0,03	3,29	-3,29
W30D-PS16	0,04	0,43	-0,43
Curry Rojo-CSS3-kPES	0,05	1,27	-1,27
Manteca Colorante Violeta-CSS3-kPES	0,17	3,14	-3,14
C09-PS16	0,38	1,18	-1,18
Grasa Mecánica-CSS3-kPES	0,43	2,37	-2,37

REIVINDICACIONES

1. Un polímero lineal de liberación de la suciedad de fórmula (I):

$$X\text{-}[(EO)_q\text{-bloque-}(PO)_p]\text{-}[(A\text{-}R^1\text{-}A\text{-}R^2)_n]\text{-}A\text{-}R^1\text{-}A\text{-}[(PO)_p\text{-bloque-}(EO)_q]\text{–}X \qquad (I)$$

en la que los restos de unión A son ésteres,

en la que los restos R^1 son restos 1,4-fenileno, en la que los restos R^2 son restos etileno sustituidos con sustituyentes alquilo C_{1-4} y los restos R^2 comprenden restos etileno sustituidos derivados de la condensación del 2,3-butanodiol,

en la que los bloques de EO son 100 % óxido de etileno (CH_2CH_2O),

en la que los bloques de PO son 100 % óxido de propileno ($CH_2CH(CH_3)O$),

en la que p es un número de 2 a 50, preferiblemente de 5 a 45, más preferiblemente de 6 a 40, aún más preferiblemente de 7 a 40 y siendo lo más preferible de 8 a 40, incluso de 11 a 35;

en la que q es un número de 6 a 120, preferiblemente de 18 a 80, siendo lo más preferible de 40 a 70, con la condición de que q sea mayor que p y, preferiblemente, q sea al menos 1,5 veces mayor que p;

en la que X es un resto de remate adecuado, seleccionado preferiblemente de entre alquilo C_{1-4}, ramificado y sin ramificar;

en la que n es un número de 2 a 16.

2. Un polímero de acuerdo con la reivindicación 1 en el que los restos R^2 consisten totalmente en restos etileno sustituidos, seleccionados de entre 1,2-propileno, que se deriva de la condensación del 1,2-propanodiol, y 2,3-butileno, que se deriva de la condensación del 2,3-butanodiol.

3. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que n es un número de 3 a 16, preferiblemente de 4 a 8.

4. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el bloque EO es 100 % EO, rematado con un grupo metilo y formado a partir de un PEG con remate de metilo, o mPEG, con un peso molecular, Mw, del mPEG en el intervalo de 700 a 3000 Da.

5. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el bloque de EO tiene más unidades que el bloque de PO, preferiblemente el bloque de EO tiene al menos 1,5 veces el número de moles o unidades que el bloque de PO.

6. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes con un peso molecular, Mw, de 1.000 a 20.000, preferiblemente de 1.500 a 10.000.

7. Un polímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes con una polidispersidad inferior a 3.

8. Un líquido detergente alcalino que comprende al menos un 10 % p/p de un tensioactivo no jabonoso y al menos un 1 % p/p del polímero de liberación de la suciedad de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, teniendo preferiblemente el líquido un pH sin diluir de al menos 7,4, más preferiblemente de al menos 7,8.

9. Un líquido detergente alcalino de acuerdo con la reivindicación 8 que comprende al menos un 10 % p/p de un tensioactivo no jabonoso y al menos un 1 % p/p del polímero de liberación de la suciedad, en el que el líquido tiene un pH sin diluir como máximo de 9, preferiblemente como máximo de 8,4, incluso como máximo de 8,2.

10. Un líquido detergente alcalino de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 9 que comprende además al menos un 1 % p/p de trietanolamina.