

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 043**

51 Int. Cl.:

**C08G 63/672** (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 12700509 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2670786**

54 Título: **Polímeros de desprendimiento de suciedad**

30 Prioridad:

**31.01.2011 EP 11152783**

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

**25.11.2015**

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**

**ES 2 552 043 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 de desprendimiento de suciedad

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a polímeros de desprendimiento de suciedad mejorados que pueden ser incorporados en composiciones detergentes líquidas alcalinas para ayudar en la limpieza de suciedades aceitosas de tejidos, particularmente tejidos que comprenden poliéster.

**Antecedentes**

10 El documento US4411831 (Purex) se refiere a la inclusión de polímero de desprendimiento de suciedad (SRP) en una composición de detergente líquido. Tiene como objeto proporcionar un detergente líquido que tenga propiedades de liberación de suciedad y que sea estable con relación a la separación y la precipitación durante largos períodos de tiempo. La composición detergente acuosa estable consiste esencialmente (en peso) en: del 0,2 al 20,0% de un copolímero de tereftalato de etileno/tereftalato de óxido de polietileno; del 5 al 40% de detergente aniónico específico; hasta el 40% de detergente no iónico específico; y un tampón suficiente para mantener el pH de la composición acuosa dentro del intervalo de 5,0 a 9,0. Se dice que los polímeros de desprendimiento de suciedad preferentes para estos líquidos son: Zelcon 4780 (DuPont) y Milease T (ICI Americas). Se enseña que cuando se formulan los líquidos, debe buscarse protección contra el pH alto o el desarrollo de un alto pH durante el almacenamiento. Esto es debido a que los agentes de liberación de suciedad usados se hidrolizarían en el intervalo alcalino. Para estos polímeros, se dice que la hidrólisis se vuelve cuestionable cuando el pH comienza a exceder el valor 8,5 y puede ser un problema real por encima de 9,0.

20 A partir de entonces, estos tipos de SRPs de poliéster se han desarrollado considerablemente para mejorar su rendimiento, especialmente en composiciones en polvo. Los SRPs más recientes se describen en general, por ejemplo, en los documentos EP991743 (Clariant) y EP2135931 (Procter & Gamble).

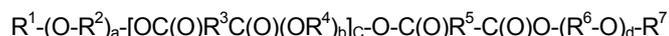
25 El documento EP311342 (P&G) se refiere a ésteres con extremos protegidos que son agentes de desprendimiento de suciedad que son un producto compatible con composiciones detergentes granulares alcalinas. Los ésteres, que comprenden unidades oxi-1,2-alkilenoxi asimétricamente sustituidas y unidades tereftaloilo tienen extremos protegidos con sulfoarilo. Los polímeros con protecciones de extremo cargadas como estos son generalmente poco adecuados para composiciones líquidas.

30 Una línea de desarrollo para los polímeros de desprendimiento de suciedad (o más precisamente, oligómeros) ha sido conseguir que sean de bajo peso molecular. En la presente memoria descriptiva, el término polímero se usa tanto para polímeros como para oligómeros, independientemente del peso molecular. Los presentes inventores han encontrado que, aunque dichos 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 vía hidrólisis alcalina cuando se incluyen en detergentes líquidos alcalinos. De esta manera, aunque el SRP ejemplificado en el documento WO2009/153184 tiene un excelente rendimiento en una composición detergente líquido concentrada recién preparada según la invención, los presentes inventores han determinado ahora que la resistencia del SRP a la hidrólisis durante el almacenamiento en el líquido detergente a un pH de 7,5 a 9,0 (y, por consiguiente, la pérdida de rendimiento de liberación de suciedad) es insuficiente para un líquido detergente comercial robusto. Debido a que dicho un pH alcalino tal es útil para aumentar el rendimiento de los tensioactivos y otros ingredientes, es altamente deseable encontrar un nuevo polímero con una mejor estabilidad durante el almacenamiento 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. De esta manera, la estabilidad del SRP conocido es insuficiente incluso a pH neutro si se incorpora TEA como parte del sistema tampón del líquido detergente.

45 El enfoque adoptado en el documento WO2009/153184 es dosificar un agente tensioactivo de lavado principal a niveles bajos de manera que el nivel de tensioactivo de lavado sea más bajo de lo normal. Lo que sería el rendimiento de lavado insatisfactorio consecuente resultante de los bajos niveles de tensioactivos de lavado, es potenciado por la inclusión de altos niveles de polímeros y enzimas específicos en el líquido. Uno de los polímeros clave que se incluyen preferentemente en altos niveles en la composición es un SRP de poliéster. El usado en los ejemplos del documento WO2009/153184, y también uno de los tres preferentes en la página 39, tiene la química del poliéster (copolímero de ácido tereftálico/propanodiol con protección de extremo metoxi PEG 750). Se comercializa bajo el nombre comercial Texcare® SRN 170 por Clariant. Ahora se cree que este material es sustancialmente lineal.

50 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 no han sido capaces de conseguirlo para una dosis viable de 20ml de líquido detergente concentrado. De esta manera, es necesario encontrar un nuevo SRP que sea resistente a la hidrólisis bajo condiciones moderadamente alcalinas, especialmente en presencia de TEA y que, sin embargo, retenga las excelentes propiedades de liberación de suciedad de Texcare® SRN170.

Los documentos WO 2006/133868 y WO 2006/133867 (Clariant) describen oligoésteres del tipo que incluiría Texcare® SRN 170. La fórmula general es:



Aunque R<sup>2</sup> y R<sup>6</sup> pueden ser alquilenos, tales como etileno, propileno, butileno; el etileno es preferente y no hay ninguna descripción en la que se haga uso de óxidos de alquileo mixtos como protección de extremo.

El uso de 1, 2, propano diol en la cadena principal del polímero, como en Texcare® SRN 170, se describe en muchas publicaciones, por ejemplo, en el documento EP 629690 (P&G). También se encuentra en el documento EP 185427 (P&G) anterior, en el que se dice que confiere una solubilidad mejorada del polímero cuando se usa en lugar de etilenglicol en la cadena principal. El documento EP 185427 contiene algunas enseñanzas generales acerca de la modificación de los grupos terminales lejos de las unidades de repetición EO protegidas preferentes. Los ejemplos están en línea con la preferencia general de usar unidades de repetición 100% EO, con una protección de un grupo alquilo inferior.

La expresión genérica para los agentes poliméricos de desprendimiento de suciedad del documento EP 185427 es:



En esta fórmula, la fracción [(A-R<sup>1</sup>-A-R<sup>2</sup>)<sub>u</sub>(A-R<sup>3</sup>-A-R<sup>2</sup>)<sub>v</sub>]-A-R<sup>4</sup>-A- forma la cadena principal. Los grupos X-[(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(OR<sup>5</sup>)<sub>m</sub>] y [(R<sup>5</sup>O)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]-X están conectados generalmente en los extremos de la cadena principal.

En la cadena principal, las fracciones A son preferentemente fracciones éster. Las fracciones R<sup>1</sup> son esencialmente fracciones 1,4-fenileno. Las fracciones R<sup>2</sup> son esencialmente fracciones etileno, o fracciones etileno sustituidas que tienen sustituyentes alquilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Las fracciones etileno o etileno sustituidas adecuadas incluyen etileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 1,2-hexileno, 3-metoxi-1,2-propileno y sus mezclas. Preferentemente, las fracciones R<sup>2</sup> son esencialmente fracciones etileno, fracciones 1,2-propileno o sus mezclas. La inclusión de un porcentaje mayor de fracciones etileno tiende a mejorar la actividad de liberación de suciedad de los compuestos. La inclusión de un porcentaje mayor de fracciones 1,2-propileno tiende a mejorar la solubilidad en agua de los compuestos. Las fracciones R<sup>3</sup> preferentes son aquellas que son fracciones 1,3-fenileno sustituidas. Las fracciones R<sup>4</sup> son fracciones R<sup>1</sup> o R<sup>3</sup>, o sus mezclas.

Las fracciones -(R<sup>5</sup>O)- y -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)- de las protecciones de extremo -[(R<sup>5</sup>O)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] y [(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(OR<sup>5</sup>)<sub>m</sub>] pueden ser mezcladas entre sí o preferentemente pueden formar bloques de fracciones -(R<sup>5</sup>O)- y -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)-. Preferentemente, los bloques de fracciones -(R<sup>5</sup>O)- están situados junto a la cadena principal del compuesto. Cuando R<sup>5</sup> es la fracción -R<sup>2</sup>-A-R<sup>6</sup>-, m es 1; asimismo, la fracción -R<sup>2</sup>-A-R<sup>6</sup>- se encuentra preferentemente junto a la cadena principal del compuesto.

Para R<sup>5</sup>, el alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> preferente es C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (propileno); cuando R<sup>5</sup> es alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, m es preferentemente de 0 a 5 y, más preferentemente, es 0. R<sup>6</sup> es preferentemente metileno o 1,4-fenileno.

La fracción-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)- comprende preferentemente al menos el 75% en peso de la fracción [(R<sup>5</sup>O)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] y, más preferentemente, el 100% en peso (m es 0). X puede ser H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o



en la que R<sup>7</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. X es preferentemente metilo o etilo y, más preferentemente, metilo.

El valor para cada n es al menos 6, pero preferentemente es al menos 10. El valor para cada n oscila generalmente entre 12 y 113. Típicamente, el valor para cada n está comprendido en el intervalo de 12 a 43.

En el documento EP185427 se enseña, tanto en la divulgación general como en los ejemplos, que los polímeros preferentes no tienen el grupo R<sup>5</sup>O presente.

El documento EP185427 enseña que debería tenerse cuidado para evitar la exposición de los compuestos de desprendimiento de suciedad a ambientes altamente alcalinos.

Revelaciones similares a estas se realizan en los documentos EP 199403 y EP 629690 y más recientemente se repiten en el documento EP 2 135 931. El documento EP 0220156 enseña el uso de polímeros similares como una de diversas opciones para su inclusión en líquidos ácidos de tratamiento de tejidos. Como con el documento EP185427 no hay ejemplos de un stat o bloque PO-bloque de extremo EO unido al bloque intermedio y no se divulga ningún beneficio para la forma de bloque.

El documento EP 1 661 933 (Sasol) describe oligoésteres anfífilos no iónicos que tienen propiedades de liberación de suciedad después del almacenamiento en líquido detergente alcalino.

En las fórmulas ejemplares, un bloque PO de hasta 10, pero preferentemente de 2 a 4, puede estar contiguo al bloque intermedio. El material ensayado tiene 4 PO. El bloque intermedio es esencialmente 1,4-fenileno y 1,2-propilideno.

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

### Sumario de la invención

- 10 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un polímero de desprendimiento de suciedad lineal con la fórmula (I):



en la que las fracciones A de unión son ésteres,

en la que las fracciones R<sup>1</sup> son fracciones 1,4-fenileno,

en la que las fracciones R<sup>2</sup> son fracciones etileno sustituidas que tienen sustituyentes alquilo C<sub>1-4</sub>,

- 15 en la que el bloque EO es óxido de etileno (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), es decir, que el 100% de las unidades de repetición en el bloque son óxido de etileno,

en la que el bloque PO comprende óxido de propileno (CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O), es decir, el bloque PO debe contener el 100% de unidades PO,

- 20 en la que p es un número de 11 a 60, preferentemente de 15 a 50, más preferentemente de 20 a 40, más preferentemente de 25 a 35,

en la que q es un número de 6 a 120, preferentemente de 18 a 80, más preferentemente de 40 a 70, siempre que q sea mayor que p y preferentemente q es al menos 1,5 veces el tamaño de P,

en la que X es un fracción de protección seleccionada de entre alquilo C<sub>1-4</sub>, ramificado y no ramificado, y

en la que n es un número de 2 a 26.

- 25 Debido a que es un promedio, n no es necesariamente un número entero para el polímero a granel. Lo mismo es cierto, en menor medida, para p y q, debido a que p y q se realizan mediante rutas de polimerización aniónicas (que resultan en bloques de polímero con longitudes de bloque muy discretas) en contraposición con el bloque intermedio realizado mediante rutas de policondensación (que resultan en bloques de polímero con longitudes de bloque más polidispersas).

- 30 En la fórmula (I), la fracción [(A-R<sup>1</sup>-A-R<sup>2</sup>)<sub>n</sub>]-A-R<sup>1</sup>-A- forma el bloque intermedio o cadena principal del polímero y puede ser sustancialmente idéntico a los bloques intermedios de polímeros conocidos para los polímeros de desprendimiento de suciedad. Estos se describen más detalladamente a continuación. Para la consecución de las ventajas de la invención, mediante la obstaculización del ataque hidrolítico sobre los enlaces éster, las fracciones A, incluyendo las más cercanas a los bloques PO, son ésteres. Sin desear estar limitados por la teoría, se cree que los bloques PO definidos adyacentes a las fracciones éster de extremo impiden la hidrólisis de esas fracciones éster. Se ha encontrado que la protección de esas fracciones éster proporciona un beneficio significativo en términos de estabilidad global del polímero. Se cree que esto es debido a que la hidrólisis empieza desde el extremo del bloque intermedio lo que escinde inmediatamente el bloque de extremo EO funcional del bloque intermedio, con afinidad por los tejidos, parte del polímero, si se produce. Esta separación de los bloques de extremo PEO hidrófilos (EO)<sub>q</sub> del bloque intermedio con afinidad por los tejidos (por ejemplo, que contiene fenileno/alquileo) reduce las propiedades de liberación de suciedad del polímero.

- 40 Según un segundo aspecto de la invención, se proporciona un líquido detergente alcalino que comprende al menos el 10% en peso de tensioactivo no jabonoso y al menos el 1% en peso del polímero de desprendimiento de suciedad según el primer aspecto de la invención, preferentemente el líquido tiene un pH sin diluir de al menos 7,4, más preferentemente, al menos 7,8. Para obtener el beneficio de la estabilidad hidrolítica mejorada es preferente que el líquido detergente alcalino tenga un pH sin diluir como máximo de 9, preferentemente, como máximo de 8,4, incluso como máximo de 8,2.
- 45 El líquido puede comprender al menos el 1% en peso de trietanolamina.

### Descripción detallada de la invención

Todos los porcentajes son porcentajes en peso, excepto cuando se indique lo contrario o cuando sea obvio, a partir del

contexto, que se trata de otro tipo de porcentaje.

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



10  $X-[(EO)_q\text{-bloque-(PO)}_p]-$  y  $-[(PO)_p\text{-bloque-(EO)}_q]-X$  están conectados generalmente en los extremos de la cadena principal o bloque intermedio del polímero. El bloque intermedio es responsable de hacer que el polímero tenga afinidad por los tejidos, particularmente a los tejidos de poliéster. Las protecciones de extremo de los bloques grandes de los grupos EO son altamente hidrófilas y puede considerarse que giran alejándose del tejido para proporcionar la modificación superficial que promueve la liberación de suciedad. De esta manera, una característica esencial de los polímeros de la presente invención es que tengan uno o varios bloques de extremo EO protegidos.

Bloque intermedio o cadena principal

Las fracciones A de enlace son ésteres. En la estructura del polímero, dicho un éster puede estar formado de cualquier manera y, de esta manera, puede adoptar la forma de la fracción:



Las fracciones A consisten enteramente en dichas fracciones éster.

20 Las fracciones R<sup>1</sup> son fracciones 1,4-fenileno.

Las fracciones R<sup>2</sup> son fracciones etileno sustituidas que tienen sustituyentes alquilo C<sub>1-4</sub>. Una fracción etileno sustituida preferente es 1,2 propileno que se deriva de la condensación de 1,2 propano diol. Las fracciones etileno sustituidas incluyen los derivados de 2,3 butano diol, es decir, una fracción etileno con un grupo metilo sustituido en cada átomo de carbono en la cadena principal.

25 La cadena principal del polímero es lineal. El término lineal hace referencia a que no hay grandes ramas en la cadena principal del polímero. Las cadenas laterales pequeñas de longitud C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> no son ramas.

El polímero es no iónico ya que los polímeros iónicos no son generalmente fase estables en líquidos detergentes alcalinos concentrados.

30 Se ha encontrado que el valor de n debe ser al menos 2 para que los compuestos de la presente invención tengan suficiente afinidad por el poliéster. El valor máximo para n viene determinado generalmente por el procedimiento mediante el cual se prepara el compuesto, pero puede ser de hasta 26, es decir, los agentes de desprendimiento de suciedad de la presente invención son oligómeros o polímeros de bajo peso molecular. Por comparación, los poliésteres usados en la fabricación de fibra tienen típicamente un peso molecular mucho mayor, con n entre 50 y 250. Típicamente, n varía de 2 a 16, preferentemente de 4 a 9. Generalmente, cuanto mayor sea el valor de n, menos soluble será el polímero.

35 Bloque de extremo

El polímero puede tener dos bloques de extremo, uno en cada extremo, o un único bloque de extremo en uno o en el otro extremo. El bloque de extremo, cuando está presente, se unirá a una fracción éster de bloque intermedio. Debería interpretarse que las fórmulas proporcionadas en las reivindicaciones y la descripción incluyen polímeros que tienen una u otra variante del único bloque de extremo y polímeros que tienen dos bloques de extremo.

40 Para obtener la combinación de propiedades de estabilidad hidrolítica y de liberación de suciedad cuando se almacenan en y se suministran desde un líquido alcalino, los grupos PO del bloque de extremo se disponen en bloques adyacentes a las fracciones éster de extremo del bloque intermedio y los grupos EO del bloque de extremo se disponen de manera similar en los bloques más alejados del bloque intermedio. Se usan bloques EO y PO puros, es decir, 100%. El bloque EO no contiene PO, u otras unidades más hidrófobas, aparte de la protección de extremo necesaria. De esta manera, un bloque EO preferente se realiza usando un PEG protegido tal como PEG protegido con metilo, o mPEG. El peso molecular Mw del mPEG puede oscilar en el intervalo de 700 a 3.000 Da.

El bloque PO comprende 100% unidades PO. El número p de unidades en el bloque PO es de 11 a 60, preferentemente

de 15 a 50, más preferentemente de 20 a 40 y más preferentemente de 25 a 35.

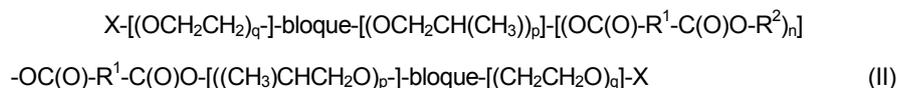
Los polímeros preferentes tienen un bloque EO que tiene más unidades que el bloque PO, preferentemente el bloque EO tiene al menos 1,5 veces el número de moles o unidades (q) que el bloque PO (p).

5 La protección X de extremo terminal en el bloque EO es preferentemente tan pequeña como sea posible, por ejemplo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. X es preferentemente metilo, etilo o n-butilo y más preferentemente metilo o n-butilo.

q es al menos 6, pero preferentemente es al menos 10. El valor de q oscila normalmente entre 18 y 80. Típicamente, el valor de q está comprendido en el intervalo de 30 a 70, preferentemente de 40 a 70.

Conforme aumenta el valor de q, el valor de n debería ser aumentado de manera que el polímero se deposite bien sobre el tejido durante el lavado.

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

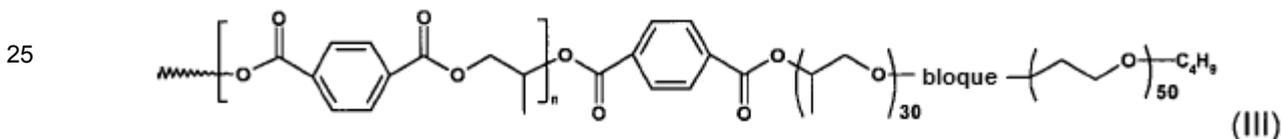


15 en la que las fracciones R<sup>1</sup> son todas fracciones 1,4-fenileno; las fracciones R<sup>2</sup> son todas fracciones etileno sustituidas, cada X es alquilo C<sub>1-4</sub>, preferentemente metilo o n-butilo; cada q es de 12 a 120; cada p es de 11 a 60, preferentemente de 15 a 50; más preferentemente de 20 a 40; y n es de 2 a 10.

Los poliésteres de bloque de fórmula II son poliésteres de bloque lineales. Para estos poliésteres de bloque lineales preferentes, n varía preferentemente de 3 a 9, especialmente para los realizados a partir de tereftalato de dimetilo, y 1,2-propilenglicol. Los más preferentes de estos poliésteres de bloque lineales son aquellos en los que n es de 3 a 5.

Más preferentemente, en la fórmula (II), en el polímero según la presente invención, p es de 11 a 50 y q es de 18 a 60.

20 Una realización particularmente preferida del polímero de desprendimiento de suciedad tiene la fórmula (III), en la que n es como máximo 15, preferentemente como máximo 12 y más preferentemente como máximo 9 y n es al menos 2, preferentemente al menos 3 y más preferentemente al menos 4, por ejemplo n es de 2 a 15, preferentemente de 3 a 12, más preferentemente de 4 a 9.



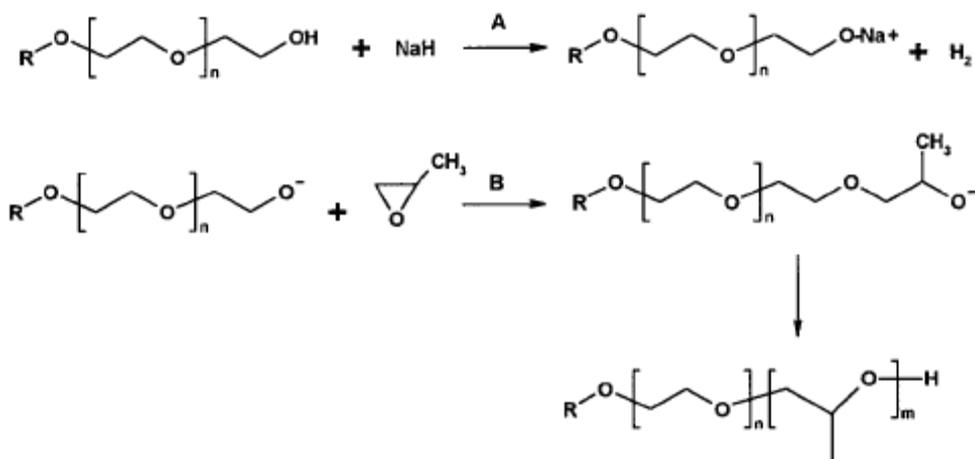
30 Los polímeros de desprendimiento de suciedad de la presente invención pueden prepararse mediante procedimientos conocidos por la persona con conocimientos en la materia. Los documentos US 4.702.857 y US 4.711.730 describen un procedimiento de síntesis que puede ser adaptado para producir los poliésteres de bloque de la presente invención.

En un procedimiento preferente, los bloques de extremo se preparan en un procedimiento separado y a continuación se añaden al bloque intermedio. Un procedimiento adecuado para la fabricación de los copolímeros de bloque usados para los bloques de extremo se describe a continuación.

#### Fabricación de los bloques de extremo

35 En un procedimiento preferente, los bloques de extremo son preformados mediante polimerización aniónica de óxido de propileno usando un PEG mono-funcional preformado como iniciador. Dicho procedimiento se describe, por ejemplo, en M.I. Malik, B. Trathnigg, C.O. Kappe, Macromol. Chem. Phys., 2007, 208, 2.510-2524.

El esquema de reacción se expone a continuación:



Reacción A: Hidruro sódico reacciona con PEG para producir extremos de cadena activados. Reacción B: La adición de PO continúa en los extremos de las cadenas PEG para formar un bloque de PO.

Un procedimiento alternativo, pero menos controlable y por lo tanto, menos preferido, para la construcción de los bloques de extremo sería tomar el bloque intermedio y hacerlo reaccionar con PO y MPEG.

#### Fabricación del bloque intermedio

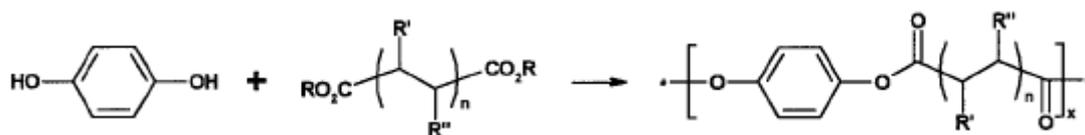
Es preferente la fabricación del bloque intermedio mediante condensación de ésteres metílicos de ácido tereftálico con el diol alifático apropiado, preferentemente usando un exceso de uno de ellos tal como se expone más detalladamente en los ejemplos siguientes. Si el ácido dicarboxílico se usa en forma de éster de alquilo, la reacción se lleva a cabo de manera adecuada en presencia de un catalizador de base, a una temperatura elevada, por ejemplo, entre 120 y 180°C, y, si se desea, bajo presión reducida. El alcohol inferior, normalmente metanol, generado durante la reacción se separa mediante destilación.

Los catalizadores adecuados incluyen alquilo y metales alcalinotérreos, 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 como óxidos, carbonatos o acetatos. Un catalizador preferente comprende trióxido de antimonio y acetato de calcio.

A continuación, los ésteres y oligómeros producidos en la reacción de condensación (intercambio de éster) pueden ser polimerizados al peso molecular deseado, elevando la temperatura adicionalmente, típicamente a entre 180 y 250°C.

El grado de polimerización puede ser supervisado mediante cromatografía de permeación en gel, RMN y titulaciones de grupos de extremo.

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



#### Peso molecular

Los polímeros preferentes para su uso en composiciones detergentes líquidas tienen pesos moleculares Mw en comprendidos en el intervalo de 1.000 a 20.000, preferentemente de 1.500 a 10.000.

Es preferente que la polidispersidad de los polímeros sea menor de 3.

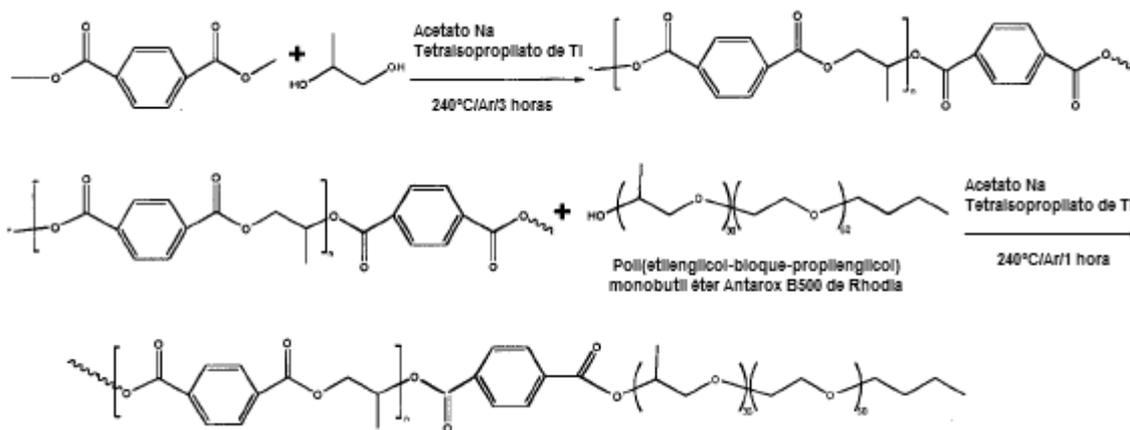
Los polímeros de la presente invención son adecuados para su incorporación en composiciones detergentes líquidas alcalinas. Los polímeros pueden ser incorporados a composiciones detergentes en cantidades del 0,3 al 15% en peso, preferentemente del 1 al 10% en peso, más preferentemente del 1,5 al 7% en peso.

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

### Ejemplos

Los ejemplos 1 y 2 son dos procedimientos para la síntesis de SRPs estéricamente impedidos según la invención. El procedimiento de dos etapas del Ejemplo 1 es preferente debido a las superiores propiedades del polímero producido.

#### 5 Ejemplo 1 - Síntesis de tereftalato/propanodiol poliéster con bloque PO con extremos protegidos con EO usando un procedimiento de reacción de 2 etapas



Usando un matraz de 100 ml, de fondo redondo, de 3 bocas, equipado con un termómetro digital, entrada de argón y burbujeador conectado a un condensador de aire, tereftalato de dimetilo (3,88 g, 0,02 mol) y 1,2 propanodiol (3,35 g, 0,04 mol) se cargaron en el matraz, que contenía también una barra agitadora magnética. Se añadieron también el catalizador de condensación tetraisopropilato de titanio (0,004 g,  $1,4 \times 10^{-5}$  mol) y acetato de sodio (0,0074 g,  $9 \times 10^{-5}$  mol). Los contenidos del matraz se calentaron a entre 240°C y 260°C bajo una corriente constante de argón y agitación constante. Cuando la temperatura de la mezcla fundida en el matraz alcanzó los 160°C, el metanol se separó mediante destilación, indicando que se estaba produciendo policondensación. Se continuó el calentamiento hasta que la temperatura de la mezcla alcanzó los 240°C, que se mantuvo durante 3 horas. A continuación, los contenidos del matraz se dejaron enfriar a aproximadamente 140°C, punto en el que se añadió Antarox B500 (suministrado por Rhodia) (6 g, 0,003 mol) al matraz. Antarox B500 es un copolímero de bloque con un bloque protegido con n-butilo de 50 unidades de óxido de etileno polimerizado con un bloque de 30 unidades de óxido de propileno. El extremo óxido de propileno del polímero es hidrófobo. A continuación, la mezcla se volvió a calentar a 240°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. El producto se purificó mediante sublimación para eliminar cualquier tereftalato de dimetilo residual. Rendimiento final = 6,6 g  $^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) indica  $n = 7,7$

30 TD-SEC (THF)- Mn promedio= 1.616; Mw promedio = 2.904; PD promedio = 1,8

PD = polidispersidad =  $M_w/M_n$

#### Ejemplo 2-Síntesis de tereftalato/propanodiol poliéster con bloque PO con extremos protegidos con EO usando un procedimiento de reacción de 1 etapa

35 Este procedimiento usó el mismo protocolo que el procedimiento de 2 etapas descrito para el ejemplo 1, pero todos los ingredientes (tereftalato de dimetilo, 1,2 propanodiol, Antarox B500, más los catalizadores) se cargaron en el matraz antes del calentamiento. El procedimiento de 1 etapa usado en el Ejemplo 2 no incluye la etapa de enfriamiento del procedimiento de 2 etapas usado en el Ejemplo 1.

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) indica  $n = 2,7$

TD-SEC (THF) - Mn promedio = 1.620; Mw promedio = 11.364; PD promedio = 7

#### 40 Evaluación de la liberación de suciedad (DMO):

DMO es aceite de motor sucio. El polímero de desprendimiento de suciedad se disolvió o dispersó en bases de detergentes líquidos alcalinos concentrados para preparar las composiciones detergentes líquidas concentradas proporcionadas en la Tabla 1.

## ES 2 552 043 T3

MPG	es mono propilenglicol
TEA	es trietanolamina
Neodol 25-7	es un alcohol C <sub>12-15</sub> no iónico (ex Shell) con 7 moles de EO
Ácido LAS	es ácido alquilbenceno sulfónico lineal C <sub>12-14</sub>
Prifac® 5908	es ácido graso láurico saturado de Croda
SLES 3EO	es lauril éter sulfato de sodio con 3 moles de EO
Empigen BB®	es una alquil betaína de Huntsman
EPEI	es Sokalan® HP20-PEI(600) 20EO de BASF
Perfume	es perfume sin aceite

Tabla 1 - Composiciones detergentes líquidas

	Composición A (5x)	Composición B (3x)
Componente	% de ingrediente (como 100% activo)	
Agua desmineralizada (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 desprendimiento de suciedad	3,75	2,14
Perfume	2,43	1,39
Orificio de ajuste de pH*	10,00	10,00
TOTAL	100,00	100,00
* Que comprende NaOH (añadido de la solución al 47%) hasta el pH requerido, y balance de agua desmineralizada.		

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

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

De esta manera, aunque el nivel teórico de polímero dosificado al lavado se indica como de 50 ppm, el nivel real usado después del almacenamiento habría sido menor debido a la degradación del polímero durante el almacenamiento.

Procedimiento de lavado

5 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 a 26°FH. La velocidad del tergotómetro se estableció a 100 oscilaciones/minuto para todos los pre-lavados y lavados.

Se añadieron 1,3 g/l de la Composición A o 2,3 g/l de la Composición B a agua para preparar una solución de lavado.

10 Se llevaron a cabo dos pre-lavados de 30 minutos de piezas de ensayo de tejidos de punto de poliéster con poliéster y lastre de algodón de manera que el peso total del tejido era de 40 g y la relación de algodón:poliéster era de 1:1. Después de cada pre-lavado, el tejido se enjuagó dos veces (durante 20 segundos) en agua 26°FH y se secó. Se usó lastre fresco para cada pre-lavado (y posterior lavado). Una vez secadas las piezas de ensayo de poliéster, después del segundo pre-lavado, se ensuciaron 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 al empapamiento y garantizar una mancha uniforme, y se dejaron durante la noche antes de realizar el lavado. Se incluyeron tres piezas de ensayo manchadas replicadas en cada lavado; se llevaron a cabo tres lavados repetidos.

15

Se midió la ΔE de la mancha residual seca (con relación al sustrato no manchado, es decir, poliéster tejido) usando un espectrofotómetro de reflectancia Hunterlab Ultrascan XE equipado con un filtro de UV a 420 nm. Se incluyó la reflectancia especular.

**Ejemplo 3 y 4**

20 Los polímeros recién preparados de los Ejemplos 1 y 2 se incluyeron en la composición de detergente A de manera que la concentración en el licor de lavado de polímero de desprendimiento de suciedad era de 100 ppm. El ejemplo comparativo C usó 50 ppm Texcare® SRN170. La eficacia del SRP se indica mediante un ΔE bajo en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	ΔE
Ejemplo 3 usando el polímero del ejemplo 1	0,62
Ejemplo 4 usando el polímero del ejemplo 2	18,5
Ejemplo comparativo C	4,7

25 De esta manera, parece que el polímero del Ejemplo 1 con una polidispersidad menor de 3 tiene excelentes propiedades de liberación de suciedad y que el polímero del Ejemplo 2 tiene también algunas propiedades de liberación de suciedad.

Se ha demostrado que ambos polímeros son hidrolíticamente estables en el líquido de lavandería concentrado tamponado con TEA a pH 8 (usando 1 H-NMR -D<sub>2</sub>O- como la herramienta de seguimiento de la estabilidad del polímero).

**Ejemplos 5 y 6 y ejemplos D y E comparativos**

30 El polímero del Ejemplo 1 se ensayó para determinar sus propiedades de liberación de suciedad después del almacenamiento (8 días a 60°C) y el suministro desde las composiciones detergentes A (Ejemplo 5) y B (Ejemplo 6) en un rango de pH. Se prepararon composiciones de control usando Texcare SRN®170 como los ejemplos D y E comparativos. Las muestras se almacenaron en frascos de vidrio cerrados con tapa de rosca en un horno a 60°C durante 8 días o a 37°C durante 8 semanas.

35 Niveles de polímeros (en base al nivel antes del almacenamiento) = 50 ppm

Los valores de datos que figuran en las Tablas 3 y 4 son ΔE (ΔE = 0 = eliminación completa de DMO; ΔE = 42 para mancha lavada sin SRP en la formulación de pre-lavado).

Tabla 3 (60°C)

pH	Ejemplo comparativo D (Texcare SRN 170 en comp A)	Ejemplo 5 (polímero del Ejemplo 1 en comp A)	Ejemplo comparativo E (Texcare SRN 170 en comp B)	Ejemplo 6 (polímero del Ejemplo 1 en comp B)
6,5	6,7	2	6,8	2,3
7,5	22,4	2,1	18,2	2,4
8,5	35,1	16	36,1	15,4
6,5	2,3	1,1	3,0	1,5
7,5	16,2	1,4	11,1	1,6
8,5	37,7	29,0	38,9	23,8

5 A pH alcalino, el rendimiento del polímero Texcare SRN170 cae significativamente. Por el contrario, el polímero según la invención mantiene un excelente rendimiento bajo condiciones alcalinas, particularmente a un pH menor de 8,5, incluso después de un almacenamiento bajo esas condiciones alcalinas en presencia de TEA. La variación ensayada en la concentración de TEA no parece afectar significativamente al resultado.

## REIVINDICACIONES

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



en la que las fracciones A de enlace son ésteres,

5 en la que las fracciones R<sup>1</sup> son fracciones 1,4-fenileno,

en la que las fracciones R<sup>2</sup> son fracciones etileno sustituidas que tienen sustituyentes alquilo C<sub>1-4</sub>,

en la que los bloques EO son 100% óxido de etileno (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O),

en la que los bloques PO son 100% óxido de propileno (CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O),

10 en la que p es un número de 11 a 60, preferentemente de 15 a 50, más preferentemente de 20 a 40, más preferentemente de 25 a 35,

en la que q es un número de 6 a 120, preferentemente de 18 a 80, más preferentemente de 40 a 70, siempre que q sea mayor que p y preferentemente q es al menos 1,5 veces el tamaño de P,

en la que X es un fracción de protección seleccionada de entre alquilo C<sub>1-4</sub>, ramificado y no ramificado, y

en la que n es un número de 2 a 16.

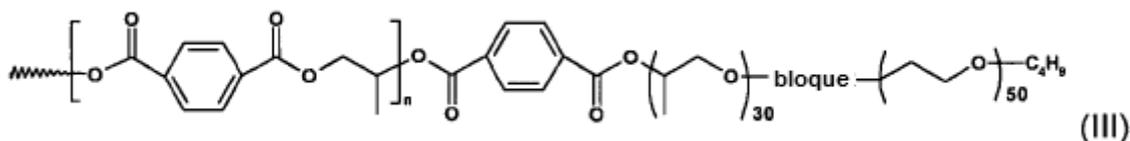
15 2. Polímero según la reivindicación 1, en el que las fracciones R<sup>2</sup> consisten enteramente en fracciones de etileno sustituidas, seleccionadas de entre 1,2 propileno derivadas de la condensación de 1,2 propano diol y 2,3 butileno que se deriva de la condensación de 2,3 butanodiol y sus mezclas.

3. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que n es un número de 3 a 16, preferentemente de 4 a 8.

20 4. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el bloque EO está protegido con un grupo metilo y formado a partir de PEG o mPEG protegido con metilo con un peso molecular Mw del mPEG comprendido en el intervalo de 700 a 3.000 Da.

5. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el bloque EO tiene más unidades que el bloque PO, preferentemente el bloque EO tiene al menos 1,5 veces el número de moles o unidades que el bloque PO.

25 6. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores con la fórmula (III), en la que n es de 2 a 15:



30 7. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con un peso molecular Mw de 1.000 a 20.000, preferentemente de 1.500 a 10.000.

8. Polímero según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con una polidispersidad menor de 3.

35 9. Un líquido detergente alcalino que comprende al menos el 10% en peso de tensioactivo no jabonoso y al menos el 1% en peso del polímero de desprendimiento de suciedad según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, preferentemente el líquido tiene un pH sin diluir de al menos 7,4, más preferentemente de al menos 7,8.

10. Líquido detergente alcalino según la reivindicación 9, que comprende al menos el 10% en peso de tensioactivo no jabonoso y al menos el 1% en peso del polímero de desprendimiento de suciedad, en el que el líquido tiene un pH sin diluir de como máximo 9, preferentemente como máximo 8,4, incluso como máximo 8,2.

40 11. Líquido detergente alcalino según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, que comprende además al menos el 1% en peso de trietanolamina.