

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 825**

51 Int. Cl.:

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C11D 3/30 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2013** **PCT/EP2013/065583**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014** **WO14019903**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2013** **E 13742609 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016** **EP 2880074**

54 Título: **Composiciones detergentes líquidas alcalinas para lavado de ropa que comprenden poliésteres**

30 Prioridad:

31.07.2012 EP 12178621

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CARSWELL, ROBERT, JOHN;
FISCHER, DIRK;
LINDNER, THOMAS;
PARRY, ALYN, JAMES y
WELLS, JOHN, FRANCIS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 593 825 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

Composiciones detergentes líquidas alcalinas para lavado de ropa que comprenden poliésteres

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a composiciones detergentes de lavado de ropa líquida alcalinas que comprende poliésteres útiles como agentes de liberación de suciedad en las composiciones.

Antecedentes

Las composiciones detergentes de lavado de ropa que contienen poliésteres se han divulgado ampliamente en la técnica.

Los documentos DE 10 2007 013 217 A1 y WO 2007/079850 A1 revelan poliésteres aniónicos que pueden usarse como componentes para la liberación de suciedad en composiciones de lavado de ropa y limpieza.

El documento DE 10 2007 005 532 A1 describe formulaciones acuosas de liberación de suciedad oligoésteres y poliésteres con una viscosidad baja. Las formulaciones acuosas pueden usarse, por ejemplo, en composiciones de lavado y limpieza.

El documento EP 0 964 015 A1 revela oligoésteres de liberación de suciedad que pueden usarse como polímeros de liberación de suciedad en detergentes y que se preparan utilizando polioles que comprenden de 3 a 6 grupos hidroxilo.

El documento EP 1 661 933 A1 se refiere a oligoésteres fluidos, anfífilos y no iónicos a temperatura ambiente preparados haciendo reaccionar compuestos de ácido dicarboxílico, compuestos de poliol y aductos de óxido de alquileno soluble en agua y a su uso como aditivo en composiciones de lavado y limpieza. El foco principal del presente documento está en polímeros de alta estabilidad y polímeros de alta compatibilidad para líquidos. El rendimiento de los polímeros en comparación con el estado de la técnica anterior para polímeros de liberación de suciedad de poliéster no es derivable a partir de este documento. Los datos de rendimiento incluso para el polímero fresco (oligoéster) no son muy impresionantes porque aparentemente no se usó como sería convencional para un polímero de liberación de suciedad en un textil prelavado en la misma composición. Por tanto, el experto puede obtener poca información acerca de la probable práctica en el beneficio de rendimiento de lavado de los oligoésteres reivindicados.

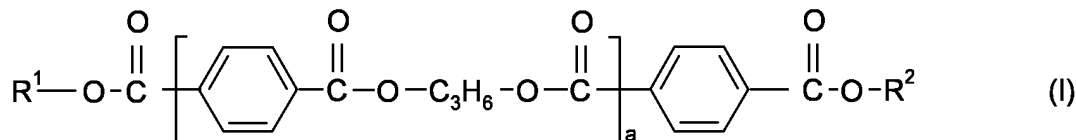
Sin embargo, muchos de los poliésteres descritos en la técnica anterior necesitan una estabilidad mejorada en un ambiente alcalino, particularmente cuando también está presente trietanolamina. Este material es útil para neutralizar tensioactivos aniónicos para su uso en composiciones alcalinas, especialmente sulfonato de alquilbenceno lineal. La trietanolamina también cataliza la hidrólisis alcalina de muchos poliésteres adecuados para su uso en detergentes, perdiendo por tanto poder de liberación de suciedad. Además, especialmente en los líquidos alcalinos de lavado de trabajo pesado, los poliésteres a menudo muestran turbidez al incorporarlos.

El documento GB 1 466 639 describe composiciones detergentes líquidas para trabajo pesado que contienen tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos neutralizados con etanolamina, etanolaminas libres y un agente polimérico de liberación de suciedad. El tensioactivo no iónico debe estar presente en exceso sobre el aniónico para aumentar la eliminación de suciedad aceitosa. En la columna 6, líneas 2 a 5, se señala que los polímeros para la liberación de suciedad del tipo reivindicado se depositan en condiciones de aclarado. En el protocolo de prueba, la composición se aplica mediante un proceso de prelavado no especificado. Parece que el "prelavado" es necesario para obtener el efecto (el poliéster prelavado con las composiciones que contienen polímero supera a aquellos prelavados con la misma composición sin el polímero). Es de conocimiento general que estos primeros tipos de polímeros de liberación de suciedad no se depositan bien durante el lavado. Como resultado no fueron comercialmente útiles. En el documento GB 1 466 639 también se explica que las composiciones que comprenden los polímeros eran estables durante el almacenamiento con trietanolamina. En varios lugares también establece que eran igualmente estables durante el almacenamiento con o aminas, etc.; por ejemplo en la columna 9, línea 36 a 43. Esto no es sorprendente porque en contraste con los polímeros con modificaciones de extremos polietoxilados descritos en la técnica anterior ya tratada, este primer tipo de polímeros con la polietoxilación incrustada dentro del bloque intermedio del polímero en lugar de estar en el extremo no se desmorona y produce polímeros no funcionales si se hidroliza. Por tanto, se puede ver que los polímeros en el documento GB 1 466 639 comprometen el rendimiento pero tienen mayor estabilidad que los polímeros de liberación de suciedad basados en poliéster más recientes desarrollados principalmente para aplicaciones en polvo. Empezando desde esta técnica anterior, el experto no requiere un polímero más estable. En su lugar deben buscar un polímero de mayor rendimiento.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar composiciones que comprenden trietanolamina en combinación con nuevos poliésteres seleccionados, que tienen una estabilidad ventajosa en ambiente alcalino, poseen una solubilidad beneficiosa y, ventajosamente, son claramente solubles en composiciones alcalinas como líquidos alcalinos de lavado de trabajo pesado y también poseen ventajosas propiedades de liberación de suciedad.

Sumario de la Invención

De acuerdo con la presente invención se proporciona una composición detergente de lavado de ropa líquida alcalina que comprende al menos 1 % en peso de trietanolamina, al menos 5 % en peso de tensioactivo no jabonoso y al menos 0,5 % en peso de un poliéster de acuerdo con la siguiente fórmula (I)



en la que

R1 y R2 son independientemente uno de otro X-(OC2H4)_n-(OC3H6)_m, en la que X es alquilo C₁₋₄, los grupos -(OC2H4) y los grupos -(OC3H6) están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos -(OC3H6) está unido al grupo COO,

- 10 n es, basado en un promedio molar, un número de 40 a 50,
 m es, basado en un promedio molar, un número de 2 a 5, y
 a es, basado en un promedio molar, un número de 6 a 7.

Preferentemente, la composición incluye además al menos 2 % en peso de polietileneimina alcoxilada no iónica con al menos 3 moles de alcoxilación por nitrógeno.

- 15 X es, preferentemente, metilo.

Las composiciones son especialmente útiles como composiciones detergentes de lavado de ropa líquidas concentradas.

- Preferentemente, la composición líquida detergente alcalina es isotrópica. La composición puede comprender al menos 5 % en peso de tensioactivo aniónico no jabonoso. Adecuadamente, el líquido puede comprender sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS), sulfato de éter de alquilo (AES), no iónico y, opcionalmente, un óxido de amina o betaína, estando el LAS formado por ácido LAS, neutralizado al menos en parte, con TEA. Las aminas también pueden usarse como contraión para el AES. Por razones de estabilidad es preferible mantener el nivel total de iones de metal alcalino en menos de 1 % en peso de la composición.

- Para maximizar el beneficio de las otras tecnologías de limpieza que son esenciales u opcionalmente incluidas en el líquido, especialmente tensioactivo aniónico, el líquido es alcalino. Es preferible que el pH máximo de la composición concentrada sea 8,4, más preferentemente como máximo 8,2.

El término "agente de liberación de suciedad" se aplica a materiales que modifican la superficie del textil que minimizan la suciedad posterior y facilitan la limpieza del textil en ciclos de lavado posteriores.

Descripción detallada de la invención

- 30 El poliéster

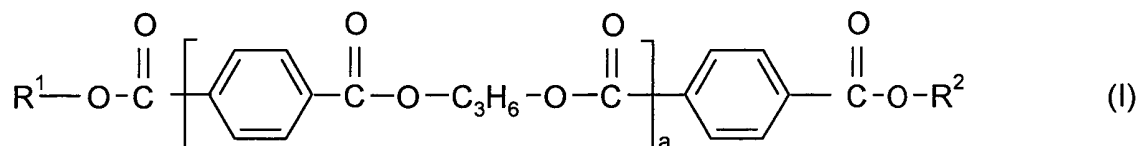
Con referencia a la fórmula (I):

La variable "a" basada en un promedio molar es un número de 6 a 7.

La variable "m" basada en un promedio molar es un número de 2 a 5.

- La variable "n" basada en un promedio molar es, preferentemente, un número de 43 a 47, más preferentemente es un número de 44 a 46, y aún más preferentemente es 45.

En una realización particularmente preferida de la invención, la composición comprende poliésteres de acuerdo con la siguiente fórmula (I):

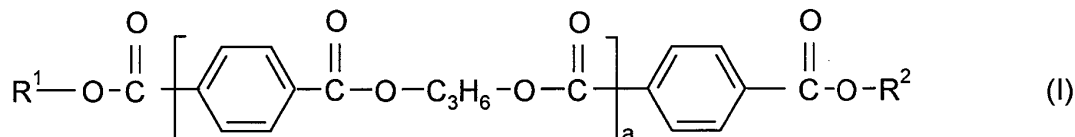


en la que

- 40 R1 y R2 son independientemente uno de otro H3C-(OC2H4)_n-(OC3H6)_m, en la que los grupos -(OC2H4) y los grupos -(OC3H6) están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos -(OC3H6) está unido al grupo COO,

n es, basado en un promedio molar, un número de 44 a 46,
m es, basado en un promedio molar, 2, y
a es, basado en un promedio molar, un número de 6 a 7.

Entre estos poliésteres, los poliésteres de acuerdo con la fórmula (I)



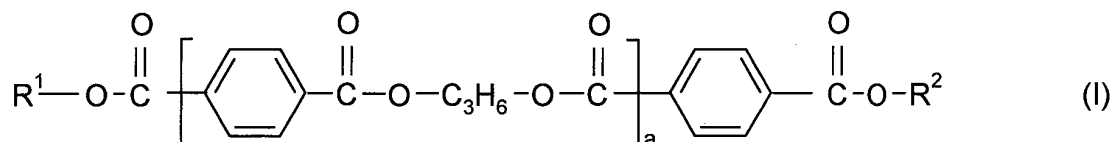
en la que

R1 y R2 son, independientemente uno de otro, H3C-(OC2H4)n-(OC3H6)m, en la que los grupos -(OC2H4) y los grupos -(OC3H6) están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos -(OC3H6) está unido al grupo COO,

n es, basado en un promedio molar, 45,
m es, basado en un promedio molar, 2, y
a es, basado en un promedio molar, un número de 6 a 7.

son especialmente preferidos.

En otra realización particularmente preferida de la invención, las composiciones de la invención comprenden poliésteres de acuerdo con la siguiente fórmula (I)

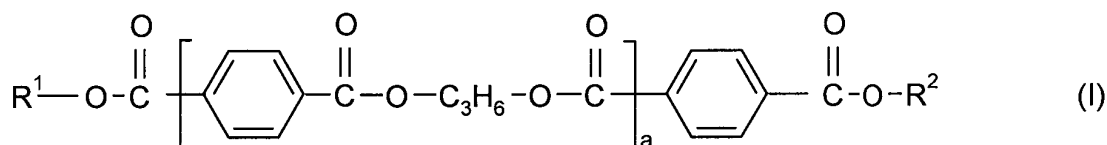


en la que

R1 y R2 son independientemente uno de otro son H3C-(OC2H4)n-(OC3H6)m, en la que los grupos -(OC2H4) y los grupos -(OC3H6) están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos -(OC3H6) está unido al grupo COO,

n es, basado en un promedio molar, un número de 44 a 46,
m es, basado en un promedio molar, 5, y
a es, basado en un promedio molar, un número de 6 a 7.

Entre estos poliésteres, los poliésteres de acuerdo con la fórmula (I)



en la que

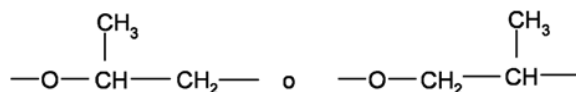
R1 y R2 son independientemente uno de otro H3C-(OC2H4)n-(OC3H6)m, en la que los grupos -(OC2H4) y los grupos -(OC3H6) están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos -(OC3H6) está unido al grupo COO,

n es, basado en un promedio molar, 45,
m es, basado en un promedio molar, 5, y
a es, basado en un promedio molar, un número de 6 a 7.

son especialmente preferidos.

Los grupos -O-C2H4- en las unidades estructurales "H3C-(OC2H4)n-(OC3H6)m" tienen la fórmula -O-CH2-CH2-.

Los grupos -O-C3H6- en las unidades estructurales indexadas con "a", en las unidades estructurales "H3C-(OC2H4)n-(OC3H6)m" tienen la fórmula -O-CH(CH3)-CH2- o -O-CH2-CH(CH3)-, es decir tienen la fórmula



Los poliésteres pueden prepararse, de forma ventajosa, mediante un procedimiento que comprende calentar tereftalato de dimetilo (DMT), 1,2-propilenglicol (PG) y $\text{H}_3\text{C}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-(\text{OC}_3\text{H}_6)_m-\text{OH}$, en la que los grupos $-(\text{OC}_2\text{H}_4)$ y los grupos $-(\text{OC}_3\text{H}_6)$ están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos $-(\text{OC}_3\text{H}_6)$ está unido al grupo hidroxilo $-\text{OH}$, y n y m son como se define en la fórmula (I), con la adición de un catalizador, a temperaturas de 160 a 220 °C, en primer lugar a presión atmosférica, y, después, continuando la reacción a presión reducida a temperaturas de 160 a 240 °C.

Un procedimiento adecuado para la preparación de los poliésteres comprende calentar tereftalato de dimetilo (DMT), 1,2-propilenglicol (PG) y $\text{H}_3\text{C}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-(\text{OC}_3\text{H}_6)_m-\text{OH}$, en la que los grupos $-(\text{OC}_2\text{H}_4)$ y los grupos $-(\text{OC}_3\text{H}_6)$ están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos $-(\text{OC}_3\text{H}_6)$ está unido al grupo hidroxilo $-\text{OH}$, y n y m son como se define en la fórmula (I), con la adición de un catalizador, a temperaturas de 160 a 220 °C, en primer lugar a presión atmosférica, y luego continuando la reacción a presión reducida a temperaturas de 160 a 240 °C.

Presión reducida significa, preferentemente, una presión desde 10 a 90.000 Pa y, más preferentemente, una presión desde 50 a 50.000 Pa.

Un proceso preferido se caracteriza porque

a) se añaden tereftalato de dimetilo, 1,2-propilenglicol, $\text{H}_3\text{C}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-(\text{OC}_3\text{H}_6)_m-\text{OH}$ y un catalizador a un recipiente de reacción, se calientan en gas inerte, preferentemente nitrógeno, a una temperatura de 160 °C a 220 °C para eliminar el metanol y, a continuación, la presión se reduce por debajo de la presión atmosférica, preferentemente a una presión de 20.000 a 90.000 Pa y, más preferentemente, a una presión de 40.000 a 60.000 Pa para la finalización de la transesterificación, y

b) en una segunda etapa, la reacción se continúa a una temperatura de 210 °C a 240 °C y a una presión desde 10 a 10.000 Pa y, preferentemente, de 50 a 500 Pa para formar el poliéster.

Preferentemente, se utilizan acetato de sodio (NaOAc) y ortotitanato de tetraisopropilo (IPT) como sistema catalizador en el procedimiento.

A menos que se indique expresamente lo contrario, todos los porcentajes dados son porcentajes en peso (% en peso o % p).

Procedimiento general para la preparación de los poliésteres

La síntesis de poliéster se lleva a cabo mediante la reacción de tereftalato de dimetilo (DMT), 1,2-propilenglicol (PG) y metilpolialquileneglicol usando acetato de sodio (NaOAc) y ortotitanato de tetraisopropilo (IPT) como el sistema catalizador. La síntesis es un procedimiento de dos etapas. La primera etapa es una transesterificación y la segunda etapa es una policondensación.

Transesterificación

Se pesan tereftalato de dimetilo (DMT), 1,2-propilenglicol (PG), metilpolialquileneglicol, acetato de sodio (anhidro) (NaOAc) y ortotitanato de tetraisopropilo (IPT) en un recipiente de reacción a temperatura ambiente.

Para el procedimiento de fusión y homogeneización, la mezcla se calienta hasta 170 °C durante 1 hora y luego hasta 210 °C durante 1 hora adicional rociada con una corriente de nitrógeno. Durante la transesterificación, se libera metanol de la reacción y se elimina del sistema mediante destilación (temperatura de destilación <55 °C). Después de 2 horas a 210 °C, se desconecta el nitrógeno y la presión se reduce a 40.000 Pa durante 3 horas.

Policondensación

La mezcla se calienta hasta 230 °C. A 230 °C, la presión se reduce a 100 Pa durante 160 minutos. Una vez que la reacción de policondensación se ha iniciado, el 1,2-propilenglicol se elimina del sistema mediante destilación. La mezcla se agita durante 4 horas a 230 °C y a una presión de 100 Pa. La mezcla reacción se enfría a 140 -150 °C. El vacío se libera con nitrógeno y el polímero fundido es transferido a una botella de vidrio.

Composiciones detergentes

Además de los ingredientes esenciales según lo reivindicado, las composiciones detergentes pueden comprender uno o más ingredientes opcionales, por ejemplo pueden comprender ingredientes convencionales usados habitualmente en composiciones detergentes, especialmente composiciones detergentes de lavado de ropa. Los ejemplos de ingredientes opcionales incluyen, pero no están limitados a, constructores, agentes blanqueadores, compuestos activos de blanqueadores, activadores del blanqueo, catalizadores del blanqueo, fotoblanqueadores,

inhibidores de la transferencia de colorantes, agentes protectores de color, agentes antirredeposición, agentes dispersantes, suavizantes de textiles y agentes antiestáticos, agentes blanqueantes fluorescentes, enzimas, agentes estabilizantes de enzimas, reguladores de la espuma, antiespumantes, reductores del mal olor, conservantes, agentes desinfectantes, hidrótrofos, lubricantes de fibras, agentes antiencogimiento, tampones, fragancias, adyuvantes del procesamiento, colorantes, tintes, pigmentos, agentes anticorrosión, cargas, estabilizantes y otros ingredientes convencionales para composiciones detergentes para lavado o lavado de ropa.

Las composiciones de acuerdo con la invención que comprenden los poliésteres de fórmula (I) tienen una estabilidad ventajosa en ambiente alcalino, poseen una solubilidad beneficiosa y, ventajosamente, son claramente solubles en composiciones alcalinas como líquidos de lavado de trabajo pesado, y también poseen propiedades ventajosas de liberación de suciedad. En las composiciones detergentes de lavado y lavado de ropa dan lugar a un rendimiento de lavado de ropa beneficioso, en particular también después del almacenamiento. Además, los poliésteres poseen ventajosas propiedades supresoras de la espuma. Esto no es solo ventajoso cuando se aplican las composiciones detergentes de lavado o lavado de ropa que comprenden los poliésteres de fórmula (I), sino que también reducen ventajosamente la formación de espuma durante la manipulación de las composiciones.

Tensioactivos

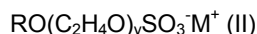
Los tensioactivos ayudan a eliminar la suciedad de los materiales textiles y también ayudan a mantener la suciedad eliminada en solución o suspensión en el licor de lavado. Los tensioactivos aniónicos o mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos son una característica preferida de la presente invención. La cantidad de tensioactivo aniónico es, preferentemente, al menos 5 % en peso. Es preferible que la relación entre el tensioactivo no iónico y tensioactivo total sea, como máximo, 3:2.

Aniónicos

Los sulfonatos de alquilo preferidos son sulfonatos de alquilbenceno, particularmente sulfonatos de alquilbenceno lineal que tienen una longitud de la cadena alquilo de C₈-C₁₅. El contraión preferido para líquidos alcalinos concentrados es una o más etanolaminas, por ejemplo monoetanolamina (MEA) y trietanolamina (TEA). Este introduce TEA a la composición.

Los tensioactivos de sulfonato de alquilbenceno lineal puede ser Detal LAS con una longitud de la cadena alquilo de 8 a 15, más preferentemente de 12 a 14.

Es además deseable que la composición comprenda un tensioactivo aniónico de sulfato de alquilo polietoxilado de la fórmula (II):



en la que R es una cadena alquilo que tiene de 10 a 22 átomos de carbono, saturado o insaturado, M es un catión que hace que el compuesto sea soluble en agua, especialmente un catión amonio o amonio sustituido, o, menos preferentemente, un metal alcalino, e y es un promedio de 1 a 15.

Preferentemente, R es una cadena alquilo que tiene de 12 a 16 átomos de carbono, y es un promedio de 1 a 3, preferentemente y es 3; M puede ser una etanolamina, u otro material escogido de la lista de tampones, para evitar intercambio de iones de sodio con el contraión de LAS. Sin embargo, dado que algo de sodio puede ser tolerado el contraión puede ser sodio si se usan niveles bajos de este tensioactivo. El tensioactivo aniónico de laurilétersulfato de sodio (SLES) puede usarse siempre que las sales totales de metal alcalino en la composición permanezcan bajas. Se prefiere un promedio de 3 moles de óxido de etileno por mol.

No iónicos

Los tensioactivos no iónicos incluyen etoxilatos de alcohol primarios y secundarios, especialmente etoxilado de alcohol C₈-C₂₀ alifático con un promedio de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y, más especialmente, los alcoholes alifáticos C₁₀-C₁₅ etoxilados primarios y secundarios con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no etoxilados no iónicos incluyen poliglicósidos de alquilo, monoéteres de glicerol y amidas polihidroxilo (glucamida). Se pueden usar mezclas de tensioactivos no iónicos. Cuando se incluyen en ella, la composición contiene de 0,2 % en peso a 40 % en peso, preferentemente de 1 % en peso a 20 % en peso, más preferentemente de 5 a 15 % en peso de un tensioactivo no iónico, como etoxilato de alcohol, etoxilatos de nonilfenol, alquilpoliglicósido, alquildimetilaminóxido, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, amida de ácido graso polihidroxialquilo, o derivados N-acilo N-alquilo de glucosamina ("glucamidas").

Los tensioactivos no iónicos que pueden usarse incluyen etoxilatos de alcohol primario y secundario, especialmente alcoholes alifáticos de C₈-C₂₀ etoxilados con un promedio de 1 a 35 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y, más especialmente, alcoholes alifáticos C₁₀-C₁₅ primarios y secundarios etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Oxido de amina

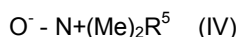
La composición puede comprender hasta 10 % en peso de un óxido de amina de la fórmula (III):



- 5 En la cual, R^4 es un resto de cadena larga, cada CH_2R^3 son restos de cadena corta. R^3 se selecciona, preferentemente, de hidrógeno, metilo y $-CH_2OH$. En general, R^4 es un resto hidrocarbilo primario o ramificado que puede ser saturado o insaturado, preferentemente R^4 es un resto alquilo primario. R^4 es un resto hidrocarbilo que tiene una longitud de cadena de aproximadamente 8 a aproximadamente 18.

Los óxidos de amina preferidos tienen R^4 que es alquilo C_8-C_{18} y R^3 es H. Estos óxidos de amina son ilustrados por óxido de amina de alquildimetil $C_{12}-C_{14}$, óxido de hexadecildimetilamina, óxido de octadecilamina.

- 10 Un material de óxido de amina preferido es óxido de lauril dimetilamina, también conocido como óxido de dodecildimetilamina o DDAO. Dicho material de óxido de amina está disponible comercialmente en Huntsman como la marca Empigen® OB. Los óxidos de amina adecuados para su uso también están disponibles en Akzo Chemie y Ethyl Corp. Véase la recopilación de McCutcheon y el artículo de revisión de Kirk-Othmer para los fabricantes alternativos de óxido de amina.
- 15 Mientras que en ciertas de las realizaciones preferidas, R^4 es H, es posible tener R^4 ligeramente más grande que H. Específicamente, R^4 puede ser CH_2OH , por ejemplo: óxido de hexadecilbis(2-hidroxietil)amina, óxido de tallowbis(2-hidroxietil)amina, óxido de estearilbis(2-hidroxietil)amina y óxido de oleilbis(2-hidroxietil)amina. Los óxidos de amina preferidos tienen la fórmula:



- 20 en la que R^5 es alquilo $C_{12}-C_{16}$, preferentemente alquilo $C_{12}-C_{14}$; Me es un grupo metilo.

Zwitteriónicos

- Los sistemas no iónicos libres con hasta 95 % en peso de LAS pueden usarse siempre que algún tensioactivo zwitteriónico, tal como carbobetaina, esté presente. Un material zwitteriónico presente es una betaina disponible en Huntsman con el nombre de Empigen® BB. La betaina mejora la detergencia de la suciedad en partículas en las composiciones de la invención.
- 25

Tensioactivos adicionales

Se pueden agregar otros tensioactivos distintos a LAS, AES, y no iónicos a la mezcla de tensioactivos detergers. Sin embargo, los tensioactivos catiónicos están, preferentemente, sustancialmente ausentes.

- 30 Aunque menos preferidos, se pueden usar algunos tensioactivos de sulfato alquilo (PAS), especialmente los sulfatos de alquilo $C_{12}-C_{15}$ no etoxilados primarios y secundarios. Se puede usar jabón. Los niveles de jabón son, preferentemente, inferiores a 5 % en peso; más preferentemente inferiores a 3 % en peso, lo más preferentemente inferiores a 1 % en peso.

EPEI

- 35 Para impulsar la detergencia, es ventajoso usar un segundo polímero con los polímeros de liberación de suciedad en las composiciones de la presente invención. Este segundo polímero es, preferentemente, una polietileneimina polialcoxilada. Las polietileneiminas son materiales compuestos por unidades de etilenimina $-CH_2CH_2NH-$ y, cuando están ramificadas, el hidrógeno en el nitrógeno está sustituido por otra cadena de unidades de etilenimina. Estas polietileneiminas se pueden preparar, por ejemplo, polimerizando etilenimina en presencia de un catalizador como dióxido de carbono, bisulfito de sodio, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido acético y similares. Procedimientos específicos para preparar estas cadenas principales de poliamina se revelan en la patente de Estados Unidos n.º 2.182.306, Ulrich et al., emitida el 5 de diciembre de 1939; la patente de Estados Unidos n.º 3.033.746, Mayle et al., emitida el 8 de mayo de 1962; la patente de Estados Unidos n.º 2.208.095, Esselmann et al., emitida el 16 de julio de 1940; la patente de Estados Unidos n.º 2.806.839, Crowther, emitida el 17 de septiembre de 1957, y la patente de Estados Unidos n.º 2.553.696, Wilson, emitida el 21 de mayo de 1951.
- 40
- 45 Preferentemente, el EPEI comprende una cadena principal de polietileneimina de aproximadamente 300 a aproximadamente 10.000 de peso molecular promedio en peso; y la polialcoxilación comprende polietoxilación. El polímero es no iónico y no tiene cuaternización permanente de los nitrógenos de poliamina; aunque pueden estar protonados dependiendo del pH. Un EPEI no iónico preferido puede representarse como PEI(X)YEO, en el que X representa el peso molecular no modificado de PEI e Y representa los moles promedio de etoxilación por átomo de nitrógeno en la cadena principal de polietileneimina. La etoxilación pueden estar en el intervalo de 3 a 40 restos etoxi por cadena de polialcoxilo, preferentemente está en el intervalo de 16 a 26, más preferentemente de 18 a 22. Una minoría de unidades etoxi puede reemplazarse por unidades propoxi.
- 50

Cuando está presente, el polímero de polietilenimina alcoxilada está presente en la composición a un nivel entre 0,01 a 25 % en peso, y, preferentemente, a un nivel de al menos 2 % en peso y/o menos de 9,5 % en peso, más preferentemente de 3 a 9 % en peso y con una relación entre el tensioactivo no jabonoso y el EPEI de 2:1 a 7:1, preferentemente de 3:1 a 6:1, o incluso 5:1.

5 Otros polímeros

Además del polímero de liberación de suciedad de poliéster con propiedades antiespumantes y el EPEI opcional, la composición puede comprender otros materiales poliméricos, por ejemplo: polímeros de inhibición de la transferencia de colorantes, polímeros antirredeposición y polímeros para la liberación de suciedad de algodón, especialmente los basados en materiales celulósicos modificados. Especialmente cuando EPEI no está presente, la composición puede además comprender un polímero de polietilenglicol y acetato de vinilo, por ejemplo los copolímeros ligeramente injertados descritos en el documento WO2007/138054. Tales polímeros de injerto anfífilos basados en óxidos de polialquileño solubles en agua como base del injerto y las cadenas laterales formadas por polimerización de un componente de éster de vinilo tienen la capacidad de permitir la reducción de los niveles tensioactivo, al tiempo que mantiene niveles altos de eliminación de suciedad aceitosa.

15 Hidrótropos

En el contexto de esta invención, un hidrótopo es un disolvente que no es agua ni tampoco un tensioactivo convencional que ayuda a la solubilización de los tensioactivos y otros componentes, especialmente polímero y secuestrante, en el líquido para que sea isotrópico. Entre los hidrótropos adecuados se pueden mencionar como preferidos: MPG (monopropilenglicol), glicerol, cumeno sulfonato de sodio, etanol, otros glicoles, por ejemplo, dipropilenglicol, diéteres y urea. MPG y glicerol son hidrótropos preferidos.

20 Enzimas

Es preferible que al menos una o más enzimas seleccionadas de proteasa, mananasa, pectato liasa, cutinasa, esterasa, lipasa, amilasa y celulasa puedan estar presentes en las composiciones. Otras enzimas menos preferidas pueden seleccionarse de entre peroxidasa y oxidasa. Las enzimas están presentes preferentemente, con los correspondientes estabilizantes de enzimas. El contenido total de enzimas es, preferentemente, de al menos 2 % en peso, incluso tan elevado como de al menos 4 % en peso.

25 Secuestrantes

Preferentemente se incluyen secuestrantes. Entre los secuestrantes preferentes se incluyen fosfonatos orgánicos, fosfonatos de alcanohidroxi y carboxilatos disponibles como la marca comercial DEQUEST de Thermphos.

30 El nivel preferido de secuestrante es de menos del 10 % en peso y, preferentemente, de menos del 5 % en peso de la composición. Un secuestrante particularmente preferido es HEDP (ácido 1-hidroxietilideno-1,1,-difosfónico), por ejemplo vendido como Dequest 2010. También adecuado, pero menos preferido, ya que proporciona resultados de limpieza inferiores es Dequest® 2066 (ácido dietilenetriamina penta(metileno fosfónico) o DTPMP heptasódico).

35 Tampones

Además del 1 % de TEA, se prefiere la presencia de tampón para controlar el pH; tampones preferidos son MEA y TEA. Preferentemente se usan en la composición a niveles de 5 a 15 % en peso, incluyendo el 1 % de TEA. Otros materiales tampón adecuados pueden seleccionarse del grupo consistente en compuestos amino alcohol que tienen un peso molecular superior a 61 g/mol, que incluye MEA. Los materiales adecuados también incluyen, además de los materiales ya mencionados: monoisopropanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, monoamino hexanol, 2-[(2-metoxietil)metilamino]-etanol, propanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, monobutanolamina, isobutanolamina, monopentanolamina, 1-amino-3-(2-metoxietoxi)-2-propanol, 2-metil-4-(metilamino)-2-butanol y mezclas de los mismos.

40 Otros ingredientes opcionales

Puede ser ventajoso incluir agentes fluorescentes y/o catalizadores del blanqueamiento en las composiciones como aditivos adicionales de rendimiento de alta eficiencia. Su inclusión también se facilita por la reducción de jabón que es posible por la inclusión de los polímeros de liberación de suciedad de poliéster propoxilado. Deseablemente, en las composiciones se incluirán perfume y colorantes. Las composiciones pueden contener modificadores de viscosidad, agentes impulsores de espumas, conservantes (por ejemplo bactericidas), agentes de tamponamiento del pH, polielectrolitos, agentes antiencogimiento, agentes antiarrugas, antioxidantes, protectores solares, agentes anticorrosión, agentes antiestática y auxiliares del planchado. Las composiciones pueden comprender, además, 50 agentes anacarantes y/u opacantes u otras señales visuales y tintes de sombreado.

Envasado y dosificación

Los líquidos pueden envasarse como dosis unitarias en películas poliméricas solubles en el agua de lavado. De manera alternativa, los líquidos pueden suministrarse en paquetes de plástico multidosis con un cierre superior o inferior. Con el envase puede proporcionarse una medida de dosificación, ya sea como parte de una tapa o como un sistema integrado.

A continuación se describirá la invención con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos**Ejemplo I:**

Cantidad [g]	Cantidad [mol]	Materia prima [abreviatura]
101,95	0,53	DMT
84,0	1,104	PG
343,5	0,15	H3C-(OC2H4)45-(OC3H6)5-OH
0,5	0,0061	NaOAc
0,2	0,0007	IPT

- 10 Se obtiene un poliéster adecuado de acuerdo con la fórmula (I), en la que R1 y R2 son H3C-(OC2H4)*n*-(OC3H6)*m*, en la que los grupos -(OC2H4) y los grupos -(OC3H6) están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos -(OC3H6) está unido a un grupo COO,

n es, basado en un promedio molar, 45,

m es, basado en un promedio molar, 5, y

- 15 *a* es, basado en un promedio molar, un número de 6 a 7.

Ejemplo II:

Cantidad [g]	Cantidad [mol]	Materia prima [abreviatura]
101,95	0,53	DMT
84,0	1,104	PG
317,4	0,15	H3C-(OC2H4)45-(OC3H6)2-OH
0,5	0,0061	NaOAc
0,2	0,0007	IPT

- 20 Se obtiene un poliéster adecuado de acuerdo con la fórmula (I) en la que R1 y R2 son H3C-(OC2H4)*n*-(OC3H6)*m*, en la que los grupos -(OC2H4) y los grupos -(OC3H6) están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos -(OC3H6) está unido a un grupo COO,

n es, basado en un promedio molar, 45,

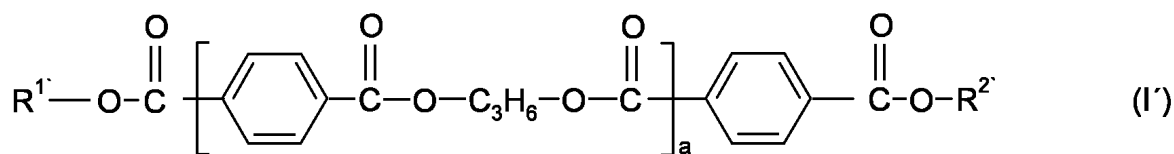
m es, basado en un promedio molar, 2, y

a es, basado en un promedio molar, un número de 6 a 7.

Ejemplo III: ejemplo comparativo

Cantidad [g]	Cantidad [mol]	Materia prima [abreviatura]
44,7	0,23	DMT
38	0,50	PG
301,1	0,14	H3C-(OC2H4)45-(OC3H6)2-OH
0,5	0,0061	NaOAc
0,2	0,0007	IPT

Se obtiene un poliéster comparativo de fórmula (I')



en la que

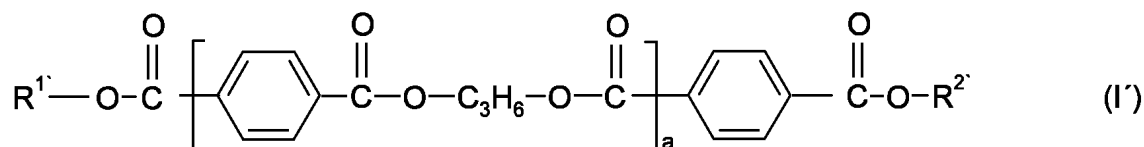
R¹' y R²' son H₃C-(OC₂H₄)_{n'}-(OC₃H₆)_{m'}, en la que los grupos -(OC₂H₄) y los grupos -(OC₃H₆) están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos -(OC₃H₆) está unido a un grupo COO,

- 5 n' basado en un promedio molar es 45,
 m' basado en un promedio molar es 2, y
 a basado en un promedio molar es de 2 a 3.

Ejemplo IV: ejemplo comparativo

Cantidad [g]	Cantidad [mol]	Materia prima [abreviatura]
101,95	0,53	DMT
84,0	1,1	PG
206,0	0,1	H ₃ C-(OC ₂ H ₄) ₄₅ -(OC ₃ H ₆) ₂ -OH
0,5	0,0061	NaOAc
0,2	0,0007	IPT

- 10 Se obtiene un poliéster comparativo de fórmula (I')



en la que

R¹' y R²' son H₃C-(OC₂H₄)_{n'}-(OC₃H₆)_{m'}, en la que los grupos -(OC₂H₄) y los grupos -(OC₃H₆) están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos -(OC₃H₆) está unido a un grupo COO,

- 15 n' basado en un promedio molar es 45,
 m' basado en un promedio molar es 2, y
 a basado en un promedio molar es un número de aproximadamente 10.

Prueba de estabilidad en formulación detergente

- 20 El 1 % en peso (basado en el peso total de la formulación detergente usada) de los poliésteres de Ejemplos I a IV y del polímero de liberación de suciedad disponible comercialmente "TexCare SRN100" se disolvió en una formulación detergente de prueba (la composición de esta formulación detergente de prueba se indica en la Tabla 1 a continuación) y el valor del pH se fijó con sosa cáustica a un pH de 8,2. Se determinó la turbidez de las formulaciones. Las formulaciones preparadas se almacenaron a 60 °C durante 8 días. A continuación se determinó la hidrólisis de los poliésteres y se comparó con la hidrólisis del polímero de liberación de suciedad disponible comercialmente "TexCare SRN100" mediante análisis GPC. Los resultados se indican en la tabla 2 a continuación.

25 TexCare SRN 100 es un poliéster que comprende unidades estructurales de -OOC-(1,4-fenileno)-COO- y unidades estructurales de -O-CH₂CH₂-O-.

Tabla 1 Formulaci3n detergente de prueba

	% en peso
MPG	15,00
TEA	4,18
NI 7EO	7,28
Acido LAS	4,85
SLES 3EO	2,42
Empigen BB	0,86
Prifac 5908	0,86

(continuación)

	% en peso
EPEI	3,14
Perfume	1,39
Polímero	1,00
Agua desmineralizada y NaOH para ajustar a pH 8,2	hasta 100

Clave de los ingredientes usados:

- 5 MPG es monopropilenglicol.
 TEA es trietanolamina.
 NI 7EO es etoxilato de alcohol C12-15 7EO no iónico Neodol® 25-7 (ex Shell Chemicals)
 Acido LAS es ácido sulfónico de alquilbenceno lineal C12-14
 SLES 3EO es laurilétersulfato de sodio con 3 moles de EO.
 Empigen® BB es carbobetaina ex Huntsman.
 10 Empigen® OB es óxido de amina ex Huntsman.
 Prifac® 5908 es ácido graso laúrico saturado ex Croda.
 Dequest® 2010 es ácido HEDP (1-hidroxietiliden-1,1,difosfónico) ex Thermphos.
 EPEI es Sokalan HP 20 – polímero de limpieza imina de polietileno etoxilado: PEI(600) 20EO ex BASF.
 Perfume es perfume sin aceites.
- 15 TexCare SRN-100 es polímero de liberación de suciedad ex Clariant.

Tabla 2 - Turbidez de la formulación que comprende poliéster y estabilidad del poliéster en la misma.

Poliéster	Turbidez	Grado de hidrólisis
TexCare SRN 100	claramente soluble	100 %
Ejemplo I (de la invención)	claramente soluble	45 %
Ejemplo II (de la invención)	claramente soluble	48 %
Ejemplo III (comparativo)	claramente soluble	72 %
Ejemplo IV (comparativo)	Turbio	42 %
% - valores para poliésteres de los ejemplos I a IV en comparación/relación con TexCareSRN100.		

Prueba de liberación de suciedad:

- 20 Se analizó el rendimiento de la liberación de suciedad de los poliésteres de los ejemplos I y II de acuerdo con la prueba del "aceite de motor sucio" (prueba DMO).

- Los poliésteres de ejemplos I y II se usaron en concentraciones de 1 % en peso (basado en el peso total de la formulación detergente usada) y las formulaciones se almacenaron de acuerdo con la prueba de estabilidad. Las formulaciones fueron las descritas anteriormente para la prueba de estabilidad. Como textil de prueba se usó un textil estándar de poliéster blanco (30A). Los textiles prelavados (los textiles se prelavaron con las formulaciones detergentes almacenadas que comprenden los poliésteres de los ejemplos I y II) se ensuciaron con aceite de motor sucio. Después de 1 hora, los textiles sucios se lavaron de nuevo con las formulaciones detergentes almacenadas que comprenden los poliésteres de los ejemplos I y II. Las condiciones de lavado para el "prelavado" y para el procedimiento de lavado después de ensuciar con aceite de motor sucio fueron como se indica en la tabla 3.

Tabla 3 – Condiciones de lavado

Máquina lavadora	Linitest
Dureza del agua	15°H
Temperatura de lavado	40 °C
Tiempo de lavado	30 minutos
Concentración de detergente	6 g/l

Los resultados del lavado obtenidos para las formulaciones almacenadas que comprenden los poliésteres de los ejemplos I y II se muestran en la tabla 4. La tabla 4 también muestra el resultado del lavado obtenido para una formulación detergente que comprende 1 % en peso de TexCare SRN100. La composición de esta formulación

- 5 detergente que comprende TexCare SRN100 fue como se ha descrito anteriormente para la prueba de estabilidad. En el caso de TexCare SRN100, las condiciones para el "prelavado" y para el procedimiento de lavado después de ensuciar fueron similares a las condiciones usadas para las formulaciones detergentes que comprenden los poliésteres de los ejemplos I y II, pero con la excepción que en el caso de TexCare SRN100 el "prelavado" y el procedimiento de lavado después de ensuciar los textiles con aceite de motor sucio se realizaron usando una formulación detergente "recién preparada" (sin almacenamiento alcalino).

Tabla 4 – Resultados de la prueba (rendimiento del lavado)

Poliéster	Resultados para la formulación "recién preparada" o después de almacenamiento	Rendimiento del lavado
TexCare SRN100	Recién preparado	100 %
Ejemplo I	Después del almacenamiento	96 %
Ejemplo II	Después del almacenamiento	107 %

Prueba en una composición detergente adicional

- 10 Para verificar que los polímeros de liberación de suciedad se mantuvieron estables y dieron un buen rendimiento en una amplia gama de líquidos, el polímero del ejemplo II se analizó además en la composición líquida de lavado de ropa concentrada indicada en la tabla 5. Esta composición está diseñada para su dosificación a 20 ml por lavado en una máquina lavadora automática típica europea de carga frontal.

Tabla 5

	% en peso
MPG	15,00
TEA	3,50
MEA	3,05
NI 7EO	12,74
Acido LAS	8,49
SLES 3EO	4,24
Empigen OB	1,50
Prifac 5908	0,75
EPEI	5,50
Dequest 2010	2,50
Conservante	0,016
Polímero (ejemplo II)	3,75
Perfume	1,39
Agua desmineralizada	hasta 100
pH medido del producto	8,05

- 15 En este caso, el rendimiento del lavado se evaluó usando el protocolo de lavado en tergotómetro. Los detalles se pueden encontrar en la tabla 6.

Tabla 6 – Condiciones de lavado en tergotómetro

Máquina lavadora	Tergotómetro
Dureza del agua	26° FH
Temperatura de lavado	25 °C
Tiempo de lavado	30 minutos
Concentración de detergente	1,3 g/l

- 20 En cada recipiente se usaron tres textiles de punto limpios. En los dos prelavados no tenían manchas. La relación apropiada de licor: textil de 25:1 se logró usando una mezcla de 50 % de poliéster tejido y 50 % de algodón tejido. Después de la etapa de lavado, se realizaron dos aclarados de 1 minuto y se desechó el lastre. Después de un

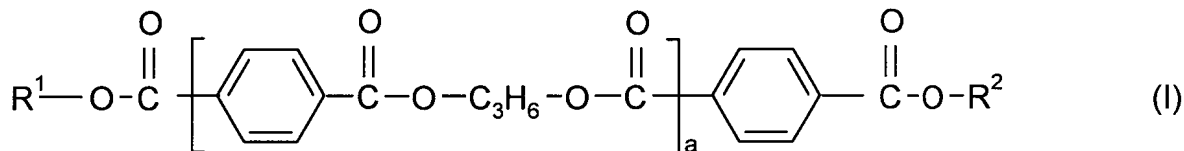
5 segundo ciclo de prelavado y secado, los textiles controlados se ensuciaron después con aceite de motor sucio y se dejaron secar antes de lavar por última vez para evaluar el rendimiento del lavado de la composición. Antes y después del lavado, el color de las manchas se midió usando un Hunterlab Ultrascan XE y se expresó en términos de la diferencia entre la mancha y el textil limpio dando valores de ΔE^* (antes del lavado) o ΔE^* (después del lavado) respectivamente. Siendo los valores ΔE^* las diferencias de color definidas como la distancia de Euclides entre la mancha y el textil limpio en el espacio de color $L^*a^*b^*$. Los valores de ΔE^* (después del lavado) se convirtieron en valores del Índice de eliminación de manchas (IEM) mediante la aplicación de la transformación convencional:

$$\text{IEM} = 100 - \Delta E^* \text{ (después del lavado)}$$

10 Usando esta composición, se obtuvo un valor de IEM promedio de 91,3 (s.d. 5,8) después del almacenamiento a 60 °C durante 8 días. Si se comparara esto con el rendimiento de SRN100 fresco, como el ejemplo anterior, esto equivaldría a un rendimiento del lavado de aproximadamente un 91 %.

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente de lavado de ropa líquida alcalina, que comprende al menos 1 % en peso de trietanolamina, al menos 5 % en peso de tensioactivo no jabonoso y al menos 0,5 % en peso de un poliéster de acuerdo con la siguiente fórmula (I)



en la que

R1 y R2 son independientemente uno de otro X-(OC2H4)_n-(OC3H6)_m, en la que X es alquilo C₁₋₄, los grupos -(OC2H4) y los grupos -(OC3H6) están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos -(OC3H6) está unido al grupo COO,

n es, basado en un promedio molar, un número de 40 a 50,
m es, basado en un promedio molar, un número de 2 a 5, y
a es, basado en un promedio molar, un número de 6 a 7.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** n, basado en un promedio molar, es un número de 43 a 47.

3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada porque** n, basado en un promedio molar, es un número de 44 a 46.

4. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada porque** n, basado en un promedio molar, es 45.

5. Composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** R1 y R2 son independientemente uno de otro H3C-(OC2H4)_n-(OC3H6)_m, en la que los grupos -(OC2H4) y los grupos -(OC3H6) están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos -(OC3H6) está unido al grupo COO,

n es, basado en un promedio molar, un número de 44 a 46,
m es, basado en un promedio molar, un número 2, y
a es, basado en un promedio molar, un número de 6 a 7.

6. Composición de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada porque** n, basado en un promedio molar, es 45.

7. Composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** R1 y R2 son independientemente uno de otro H3C-(OC2H4)_n-(OC3H6)_m, en la que los grupos -(OC2H4) y los grupos -(OC3H6) están dispuestos en bloques y el bloque que consiste en los grupos -(OC3H6) está unido al grupo COO,

n es, basado en un promedio molar, un número de 44 a 46,
m es, basado en un promedio molar, un número 5, y
a es, basado en un promedio molar, un número de 6 a 7.

8. Composición de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada porque** n, basado en un promedio molar, es 45.

9. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos 2 % en peso de polietilenimina alcoxilada.

10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos 5 % en peso de un tensioactivo aniónico.

11. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un tensioactivo aniónico de sulfato de éter de alquilo.

12. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende sulfonato de alquilbenceno lineal (LAS), estando el LAS neutralizado a partir de ácido LAS, al menos en parte, con trietanolamina (TEA).

13. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos 2 % en peso del poliéster.

14. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos 0.5 % en peso de óxido de amina.

15. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende hasta 25 % en peso de hidrótrofo.
16. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende, como máximo, 1 % en peso de iones de metal alcalino.
- 5 17. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende menos del 5 % en peso de jabón, preferentemente menos del 3 % en peso, más preferentemente menos del 1 % en peso.