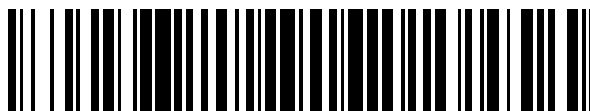


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 179**

51 Int. Cl.:

C08G 63/672 (2006.01)

C08G 63/688 (2006.01)

C11D 1/00 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2017** **E 17000203 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 3222647**

54 Título: **Poliésteres, procedimiento para su preparación y su uso**

30 Prioridad:

22.03.2016 DE 102016003544

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

07.02.2019

73 Titular/es:

WEYLCHER WIESBADEN GMBH (100.0%)
Kasteler Strasse 45
65203 Wiesbaden, DE

72 Inventor/es:

BARRELEIRO, PAULA;
SCHOLZ, HANS JÜRGEN;
SCHOTTSTEDT, ANDREAS y
MORSCHHÄUSER, ROMAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 699 179 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

Poliésteres, procedimiento para su preparación y su uso

La invención se refiere a poliésteres seleccionados que se adecuan como aditivos a detergentes y productos de limpieza. Estos poliésteres se distinguen por una capacidad de desprendimiento de la suciedad muy buena; son bien hidrosolubles, poco higroscópicos y de una consistencia sólida no pegajosa.

Es conocido el empleo de poliésteres en detergentes para mejorar el desprendimiento de la suciedad de géneros textiles, para reducir el ensuciamiento renovado, para la protección de las fibras en el caso de sollicitación mecánica y para el apresto de los tejidos con un efecto anti-arrugas. En la bibliografía de patentes se describe una pluralidad de tipos de poliéster y su uso en detergentes y agentes de limpieza.

El documento 4.702.857 A describe copoliésteres de bloque a base de etilenglicol, 1,2-propilenglicol o mezclas de los mismos, polietilenglicol con al menos 10 unidades de glicol que está rematado en un extremo con un grupo alquilo de cadena corta, en particular con un grupo metilo, un ácido dicarboxílico o bien un éster de ácido dicarboxílico y, opcionalmente, sales alcalinas de ácidos dicarboxílicos aromáticos sulfonados.

En el documento US 4.427.557 A se describen poliésteres con pesos moleculares en el intervalo de 2.000 y 10.000 g/mol, que se preparan a partir de los monómeros etilenglicol, polietilenglicol con pesos moleculares de 200 a 1000 g/mol, ácidos dicarboxílicos aromáticos y sales alcalinas de ácidos dicarboxílicos aromáticos sulfonados y, eventualmente, a partir de pequeñas cantidades de ácidos dicarboxílicos alifáticos, por ejemplo ácido glutárico, ácido adípico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico y se alaban su efecto anti-arrugas y efecto desprendedor de la suciedad en tejido de poliéster o en tejido mixto de poliéster y algodón.

El documento US 4.721.580 A da a conocer poliésteres con unidades de tereftalato y grupos extremos con contenido en sulfo, en particular grupos extremos sulfoetoxilados $\text{MO}_3\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ y alaba su uso en detergentes y suavizantes.

El documento 4.968.451 A describe poliésteres con grupos extremos con contenido en sulfo, obtenidos mediante copolimerización de alcohol (met)alílico, óxido de alquilenol, ácido arildicarboxílico y glicol $\text{C}_2\text{-C}_4$, y subsiguiente sulfonación.

En el documento WO 96/18715 A2 se describen polímeros desprendedores de la suciedad con una cadena principal ramificada a base de di- o poli-hidroxisulfonato con al menos 3 grupos funcionales, preferiblemente derivados de glicerol, unidades de tereftalato y 1,2-oxialquilenoxi con grupos extremos no iónicos o aniónicos.

En el documento US 5.415.807 A se expone que polímeros desprendedores de la suciedad (SRP) con grupos extremos polietoxi/propoxisulfonados tienden a la cristalización, de lo cual resulta una reducción de los efectos desprendedores de la suciedad. El documento enseña que se puede reducir la tendencia a la cristalización de los SRP mediante la adición de hidrótopos del grupo de los alquilbencenosulfonatos, por ejemplo, dodecilbencenosulfonato sódico, cumolsulfonato sódico, toluensulfonato sódico, xilensulfonato sódico o también alquilsulfonatos con 4 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados.

En el documento US 5.691.298 se reivindican polímeros desprendedores de la suciedad con una cadena principal ramificada a base de di- o poli-hidroxisulfonato, unidades de tereftalato y 1,2-oxialquilenoxi con grupos extremos no iónico o aniónicos, conteniendo los grupos extremos aniónicos más de 2 átomos de carbono.

El documento DE 199 06 367 A1 describe el uso de polímeros de peine como polímeros desprendedores de la suciedad, que se obtienen por condensación de un ácido policarboxílico o un polialcohol, uno o varios polialcoholes con 2 a 4 grupos OH, eventualmente sustituidos con grupos sulfo, o poliglicoles de la fórmula $\text{HO}(\text{XO})_a\text{-H}$, en donde X significa C_2H_4 y/o C_3H_7 y a significa un número de 2 a 35, uno o varios ácidos dicarboxílicos $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ y uno o varios compuestos de las fórmulas NH_2R , NHR_3 , ROH , R^1COOH , $\text{HO}(\text{XO})_b\text{-H}$, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_d\text{SO}_3\text{K}$, en donde R significa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, R^1 significa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, sulfoalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ o sulfoarilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, X significa C_2H_4 y/o C_3H_7 , b significa un número de 3 a 40, d un número de 1 a 10 y K significa un catión.

El documento WO 98/05747 A1 describe un proceso para la preparación de granulados que contienen poliésteres, que no están rematados en los extremos o que pueden portar en un extremo o en ambos extremos de la cadena polimérica grupos extremos sulfoarilo o polietoxi/propoxi sulfonados, así como alquilarilsulfonatos o alquilsulfonatos y alcoholes grasos etoxilados. Se reduce la tendencia a la cristalización de los poliésteres y se mejora el efecto desprendedor de la suciedad.

El documento US 5.599.782 A describe detergentes sólidos que contienen poliésteres a base de los monómeros ácido sulfobenzóico, tereftalato de dimetilo, sulfoisofalato de dimetilo y etilenglicol, pero ningún propilenglicol o glicoles superiores.

5 En el documento WO 94/22937 A1 se describen detergentes que contienen oligómeros de ésteres sulfonados. Estos presentan grupos extremos que se eligen de grupos sulfobenzóico o $\text{MO}_3(\text{CH}_2)_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})(\text{RO})_n$, con m igual a 1 o 2, n igual a 0 a 4 y R igual a etileno o propileno, así como otras unidades estructurales derivadas de tereftalato y sulfoisofalato, así como etilenglicol y/o propilenglicol.

10 En el documento EP 1 966 273 B1 se describen aditivos para detergentes con propiedades desprendedoras de la suciedad. Estos aditivos se basan en unidades de isofalato de alquileo y en unidades de tereftalato de alquileo sulfonadas con grupos extremos de alquilpoliglicol no iónicos, no pudiendo rebasar cinco el número de las unidades de glicol en los grupos extremos. Estos aditivos muestran extraordinarias propiedades desprendedoras de la suciedad, pero tienden a la absorción de la humedad, lo cual dificulta su capacidad de tratamiento, en particular durante la compactación o durante la granulación.

15 El documento WO 2011/063944 A1, correspondiente al documento EP 2 504 380 A1, enseña poliésteres, que se pueden obtener por polimerización de uno o varios ácidos dicarboxílicos aromáticos exentos de grupos sulfo o sus ésteres, opcionalmente uno o varios ácidos dicarboxílicos con contenido en grupos sulfo o sus ésteres, 1,2-propilenglicol (PO), etilenglicol (EO), ascendiendo la relación PO a EO a $> 1,7$, uno o varios compuestos de la fórmula $\text{R}^1\text{O}(\text{CHR}^2\text{-CHR}^3\text{O})_n\text{H}$, en donde R^1 representa un grupo alquilo con 1 a 22 átomos de C, lineal o ramificado, saturado o insaturado, R^2 y R^3 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o representan alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y n significa un número de 1 a 50 y, opcionalmente, uno o varios compuestos de la fórmula $\text{H-(OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{-SO}_3\text{X}$, en donde m es un número de 1 a 10 y X representa hidrógeno o un átomo de metal alcalino. Estos poliésteres se distinguen porque se disuelven y/o dispersan bien en agua, son lo suficientemente estables frente a la hidrólisis, en forma disuelta conservan una consistencia ampliamente poco viscosa también en el caso de almacenamiento prolongado y no tienden a la higroscopicidad.

25 Finalmente, del documento DE 10 2008 028 409 A1 se conocen procedimientos para la preparación de granulados de poliéster, en los que masas fundidas de poliéster se muelen para formar polvos con un tamaño de partículas seleccionado, y este polvo se elabora a continuación para formar granulados. En los ejemplos de realización se describe, entre otros, un poliéster que se preparó mediante reacción de dimetiléter del ácido tereftálico, 1,2-propanodiol, etilenglicol, tetraetilenglicolmonometiléter, sal Na del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisofáltico y sal Na del ácido isetiónico.

Polímeros desprendedores de la suciedad aniónicos hasta ahora conocidos no son completamente satisfactorios en relación con el efecto desprendedor de la suciedad, solubilidad en agua, capacidad de dispersión, estabilidad frente a la hidrólisis y en relación con una consistencia sólida no pegajosa.

35 En el caso de temperaturas de lavado bajas, estos polímeros desprendedores de la suciedad no se disuelven o solo lo hacen de manera insuficiente y permanecen en parte en forma de un residuo blanquecino en la ropa. Además, no se despliega por completo el comportamiento de desprendimiento de la suciedad.

Otro problema es la tendencia a la hidrólisis de estos polímeros en sistemas acuosos, así como la precipitación de SRP's o la separación de fases en composiciones líquidas, así como una consistencia pegajosa o bien cristalina, vítrea y frágil de estos polímeros.

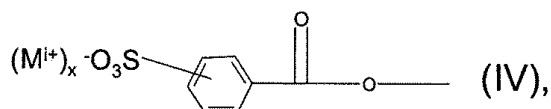
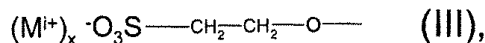
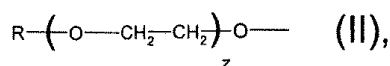
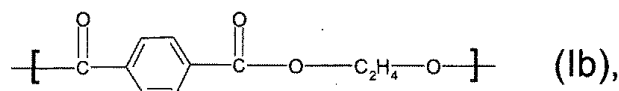
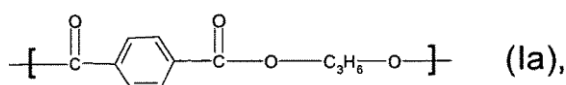
40 Polímeros desprendedores de la suciedad aniónicos con grupos con contenido en sulfo, hasta ahora conocidos, se distinguen por una buena solubilidad en agua, pero tienden a una higroscopicidad y pegajosidad. No es posible una molienda directa de la masa fundida de poliéster enfriada mediante molinos de martillos, de tamices o los denominados molinos de cilindros. La elevada absorción de agua durante el proceso de molienda conduce a pegamientos y, con ello, a la parada total del funcionamiento continuo. Aun cuando mediante procedimientos especiales, de elevado consumo energético, tales como molienda a baja temperatura (crio-molienda) o procedimientos de secado por pulverización a partir de solución acuosa se pueden obtener resultados aceptables, la estabilidad al almacenamiento de los granulados de SRP aniónicos se mantiene limitada en virtud de la capacidad de absorción de agua.

50 La misión de la presente invención consistía en la provisión de poliésteres aniónicos que sean bien solubles y/o dispersables en agua, muestren un buen efecto desprendedor de la suciedad y una elevada capacidad de dispersión, sean lo suficientemente estables frente a la hidrólisis, sean compatibles con aditivos y coadyuvantes habituales en detergentes y productos de limpieza y puedan ser transformados mediante molienda en partículas con una escasa proporción de polvo y una distribución homogénea del tamaño de partículas.

Sorprendentemente, se encontró que este problema se resuelve mediante los poliésteres definidos en lo que sigue.

Los poliésteres de acuerdo con la invención muestran una capacidad de desprendimiento de la suciedad claramente mejorada, en particular frente a manchas de aceite y grasa, se distinguen por un muy buen comportamiento en disolución ya a temperaturas de 20°C y pueden ofrecerse en forma de granulados capaces de fluir y estables al almacenamiento e incorporarse en preparados sólidos capaces de fluir. Los poliésteres de acuerdo con la invención tienen un aspecto de vítreo a opaco, preferiblemente un aspecto opaco, y se pueden moler de manera sencilla para formar partículas con una distribución del tamaño de partículas deseado. Porciones muy finas pueden ser devueltas al proceso de fabricación y no muestran descomposición ni modificación del color alguna.

Objeto de la invención son poliésteres que contienen las unidades estructurales de la fórmula Ia y grupos extremos de la fórmula II y de la fórmula III o grupos extremos de la fórmula II y de la fórmula IV o grupos extremos de las fórmulas II, III y IV o que contienen las unidades estructurales de la fórmula Ia y de la fórmula Ib y grupos extremos de la fórmula II y de la fórmula III o grupos extremos de la fórmula II y de la fórmula IV o grupos extremos de las fórmulas II, III y IV

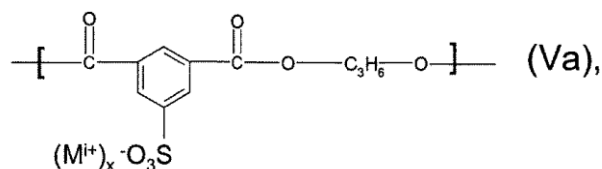


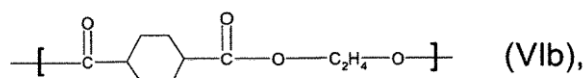
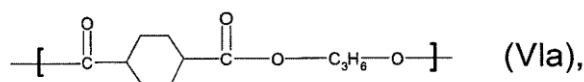
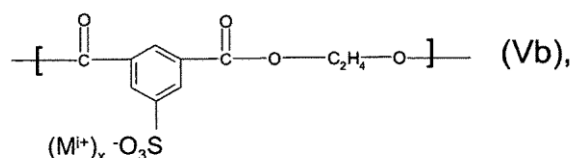
en donde R es alquilo C₁-C₄ y, en particular, metilo,
M significa hidrógeno o un catión monovalente o bivalente,
i es 1 o 2,

x significa 0,5 o 1 y el producto i · x = 1, y

z significa un número entero de 10 a 35, preferiblemente de 10 a 20 y, en particular, de 12 a 18.

Poliésteres de acuerdo con la invención preferidos contienen, junto a las unidades estructurales de la fórmula I o de las fórmulas Ia y Ib y los grupos extremos de las fórmulas II y III o de las fórmulas II y IV o de las fórmulas II, III y IV, las unidades estructurales de la fórmula Va y/o de la fórmula VIa o las unidades estructurales de las fórmulas Va y Vb y/o de las fórmulas VIa y VIb





en donde M significa hidrógeno o un catión monovalente o bivalente,

i es 1 o 2,

X significa 0,5 o 1 y el producto $i \cdot x = 1$.

- 5 Las unidades de propilenglicol $-\text{C}_3\text{H}_6-$ pueden presentar la estructura $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o, preferiblemente, la estructura $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$.

Los poliésteres de acuerdo con la invención se caracterizan porque estos presentan unidades estructurales de la fórmula Ia o de las fórmulas Ia y Ib, así como combinaciones seleccionadas de grupos extremos.

- 10 Los pesos moleculares de los poliésteres de acuerdo con la invención se encuentran en el intervalo de 2.000 g/mol a 20.000 g/mol, preferiblemente de 2.500 g/mol a 12.000 g/mol, de manera particularmente preferida de 3.000 g/mol a 8.000 g/mol.

La generación de los pesos moleculares deseados puede tener lugar mediante la elección de las relaciones de los distintos monómeros entre sí. Este modo de proceder es conocido por el experto en la materia.

- 15 La media ponderal de los pesos moleculares se determina mediante cromatografía de exclusión por tamaño en solución acuosa utilizando un calibrado con ayuda de patrones de sal de Na de ácido poliacrílico estrechamente distribuidos.

Particularmente preferidos son poliésteres de acuerdo con la invención que contienen >3 , preferiblemente ≥ 6 unidades tereftalato de la fórmula Ia o tomadas conjuntamente de las fórmulas Ia y Ib, en la molécula.

- 20 Una forma de realización preferida de la invención son poliésteres que contienen las unidades estructurales de la fórmula Ia o de las fórmulas Ia y Ib y grupos extremos de la fórmula II, en donde R es un grupo metilo y el índice z representa un número de 8 a 22, preferiblemente de 10 a 20, de manera particularmente preferida de 12 a 18, así como grupos extremos de la fórmula III y/o de la fórmula IV.

Otra forma de realización preferida de la invención son poliésteres que contienen las unidades estructurales de la fórmula Ia o de las fórmulas Ia y Ib y grupos extremos de la fórmula II y grupos extremos de la fórmula III.

- 25 Otra forma de realización preferida son poliésteres que contienen las unidades estructurales de la fórmula Ia o de las fórmulas Ia y Ib y grupos extremos de las fórmulas II, III y IV.

En otra forma de realización preferida, los poliésteres de acuerdo con la invención contienen unidades estructurales de la fórmula Ia y grupos extremos de las fórmulas II y IV, o unidades estructurales de las fórmulas Ia y Ib y grupos extremos de las fórmulas II y IV.

- 30 En otra forma de realización preferida, los poliésteres de acuerdo con la invención contienen unidades estructurales de las fórmulas Ia y Va y grupos extremos de las fórmulas II y III, pero preferiblemente no contienen un grupo extremo de la fórmula IV y una unidad estructural de la fórmula VIa, o unidades estructurales de las fórmulas Ia, Ib, Va y Vb y grupos extremos de las fórmulas II y III, pero preferiblemente ningún grupo extremo de la fórmula IV y ninguna unidad estructural de las fórmulas VIa y VIb.

Una forma de realización particularmente preferida son los poliésteres que contienen las unidades estructurales de la fórmula Ia o de las fórmulas Ia y Ib y grupos extremos de las fórmulas II y III, derivándose estos grupos extremos de la reacción con polietilenglicolmonometiléter y ácido isetiónico o una de sus sales, ascendiendo la relación molar de II a III a 1 a 50 hasta 50 a 1, preferiblemente a 1 a 10 hasta 10 a 1, de manera particularmente preferida a 1 a 5 hasta 5 a 1.

Otra forma de realización particularmente preferida de la invención son copoliésteres que contienen unidades estructurales de las fórmulas Ia y Va o que contienen unidades estructurales de las fórmulas Ia, Ib, Va y Vb.

De manera particularmente preferida, las unidades estructurales de las fórmulas Ia y Va se presentan en la relación molar de I a V de 1 a 1 hasta 10 a 1, preferiblemente de 2 a 1 hasta 5 a 1, o las unidades estructurales de las fórmulas Ia, Ib, Va y Vb se presentan en la relación molar Ia + Ib a Va + Vb de 1 a 1 hasta 10 a 1, preferiblemente de 2 a 1 hasta 5 a 1.

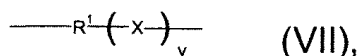
Muy particularmente preferidos son poliésteres, en los que el grupo $-SO_3M$ en el grupo extremo de la fórmula IV se encuentra en la posición 3 y M es hidrógeno o un catión de metal alcalino y/o un catión de metal alcalinotérreo.

Los poliésteres de acuerdo con la invención pueden estar reticulados o, preferiblemente, no reticulados.

La proporción molar de unidades estructurales reticulantes, referida a la cantidad total de unidades estructurales en el poliéster, asciende a 0 hasta 5 moles, preferiblemente a 0 hasta 3% en moles y de manera muy particularmente preferida a 0 hasta 1% en moles.

Por unidades estructurales reticulantes se han de entender, en el marco de esta memoria descriptiva, unidades estructurales que presentan al menos tres funcionalidades, tales como puentes de oxígeno o de ácido carboxílico y que unen covalentemente entre sí al menos dos cadenas de poliéster.

Unidades estructurales reticulantes en los poliésteres de acuerdo con la invención pueden ser las de la fórmula VII



en donde

y es un número entero de 3 a 6,

R^1 es un radical orgánico trivalente a hexavalente, preferiblemente un radical alquilo o arilo trivalente a hexavalente, y
x significa $-O-$ y/o $-COO-$.

Son extraordinariamente preferidos poliésteres no reticulados.

M es preferiblemente hidrógeno o un catión de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, en particular hidrógeno o un catión de metal alcalino y, de manera muy particularmente preferida, hidrógeno o un catión de sodio o potasio.

Los poliésteres de acuerdo con la invención se distinguen por una solubilidad y dispersabilidad ventajosa en agua.

Otros poliésteres preferidos se caracterizan, porque estos presentan una solubilidad y/o dispersabilidad en agua a 25°C de $> 0,05$ g/l, preferiblemente de 0,5 g/l a 500 g/l.

Otros poliésteres preferidos se caracterizan porque estos pueden ofrecerse en forma de dispersiones acuosas estables con una proporción ponderal en los poliésteres de acuerdo con la invención de preferiblemente 5,0 a 50,0% en peso, de manera particularmente preferida de 10,0 a 40,0% en peso y, de manera particularmente preferida, de 15,0 a 30,0% en peso, en cada caso referido al peso total de la dispersión acuosa final.

En una forma de realización particularmente preferida de la invención, las dispersiones acuosas se componen de uno o de los varios poliésteres de acuerdo con la invención y agua.

En otra forma de realización preferida, los poliésteres de acuerdo con la invención son de color y se preparan por policondensación de monómeros para la configuración de las unidades estructurales arriba mencionadas en presencia de uno o varios pigmentos.

La preparación de los poliésteres de color puede tener lugar del modo descrito en el documento EP 2 552 994 A1.

La preparación de los poliésteres de color de acuerdo con la invención puede tener lugar también de manera que después de la condensación de los monómeros arriba mencionados se añaden uno o varios pigmentos y se mezclan con el producto de condensación.

5 La síntesis de los poliésteres de acuerdo con la invención tiene lugar según procedimientos en sí conocidos, al pre-esterificar primeramente a la presión normal a temperaturas de 160 hasta aprox. 220°C y utilizando una atmósfera inerte, los monómeros necesarios para la constitución del poliéster deseado y, eventualmente, uno o varios pigmentos, bajo la adición de un catalizador, así como una sal de un ácido carboxílico de cadena corta, preferiblemente acetato.

10 A continuación, pueden constituirse los pesos moleculares deseados en vacío a temperaturas de 160 hasta aprox. 240°C mediante separación por destilación de cantidades hiperestequiométricas de los glicoles empleados.

Para la reacción se adecuan los catalizadores de transesterificación y condensación conocidos del estado de la técnica tales como, por ejemplo, tetraisopropilato de titanio, óxido de dibutilestaño, alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o trióxido de antimonio/acetato de calcio.

15 En relación con particularidades adicionales para llevar a cabo la policondensación se remite al documento EP 442 101 A1.

Preferiblemente, la preparación de los poliésteres de acuerdo con la invención tiene lugar mediante reacción de

- a) éster dimetílico del ácido tereftálico,
- b) propilenglicol o etilenglicol y propilenglicol,
- 20 c) polietilenglicolmonometiléter con un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 500 a 1.555 g/mol, preferiblemente de 500 a 800 g/mol y, en particular, de 550 g/mol o de 750 g/mol,
- d) ácido isetiónico o una de sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos y/o
- e) ácido sulfobenzoico, sales, en particular sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos,
- 25 f) eventualmente éster dimetílico del ácido sulfoisotálico y
- g) eventualmente éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico,

en donde preferiblemente junto a los componentes a), b), c) y d), o junto a los componentes a), b), c) y e), o junto a los componentes a), b), c), d) y e) pasan a emplearse adicionalmente para la reacción al menos uno de los componentes f) y/o g).

30 Como propilenglicol se utiliza preferiblemente 1,2-propilenglicol.

Como polietilenglicolmonometiléter se utiliza preferiblemente polietilenglicolmonometiléter con un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 500 y 800 g/mol, preferiblemente de 550 g/mol y 750 g/mol.

Las unidades estructurales de la fórmula la pueden obtenerse mediante reacción del componente arriba mencionado

35 a) éster dimetílico del ácido tereftálico con el componente b) propilenglicol; las unidades estructurales de las fórmulas la y lb pueden obtenerse mediante reacción del componente a) éster dimetílico del ácido tereftálico, arriba mencionado, con componentes b) propilenglicol y etilenglicol.

Los grupos extremos de las fórmulas II, III y IV pueden obtenerse mediante reacción con los componentes c), d) y e) arriba mencionados.

40 En una forma de realización particular de la invención, para la preparación de los poliésteres de acuerdo con la invención, los componentes c) y d) se emplean en la relación molar de 1 a 10 hasta 10 a 1, preferiblemente de 1 a 5 hasta 5 a 1 y, de manera extraordinariamente preferida, de 1 a 2 hasta 2 a 1.

En una forma de realización de la invención, asimismo preferida, para la preparación de los poliésteres de acuerdo con la invención, los componentes c) y e) se emplean en la relación molar de 1 a 10 hasta 10 a 1, preferiblemente de 1 a 5 hasta 5 a 1 y, de manera extraordinariamente preferida, de 1 a 2 hasta 2 a 1.

45 En una forma de realización de la invención, asimismo preferida, para la preparación de los poliésteres de acuerdo con la invención, el componentes c) y una mezcla a base de d) y e) se emplean en la relación molar c) a (d)+e) de 1 a 10 hasta 10 a 1, preferiblemente de 1 a 5 hasta 5 a 1 y, de manera extraordinariamente preferida, de 1 a 2 hasta 2 a 1.

La policondensación puede tener lugar en presencia o ausencia de uno o varios compuestos h) de acción reticulante. A ellos pertenecen, preferiblemente, reticulantes con tres a seis funciones capacitadas para la policondensación, en particular funciones ácido, alcohol o éster.

5 Se prefieren reacciones de policondensación, en las que los monómeros a) a d) y f) se hacen reaccionar entre sí en ausencia del monómero g) y en ausencia del componente h) e i); en las que los monómeros a) a c), e) y f) se hacen reaccionar entre sí en ausencia del monómero g) y en ausencia del componente h) e i); en las que los monómeros a) a f) se hacen reaccionar entre sí en ausencia del monómero g) y en ausencia del componente h) e i).

10 Otras reacciones de policondensación preferidas se refieren a la reacción de los monómeros a) a d) y f) en las siguientes relaciones molares, en cada caso referidas a 1 mol del componente a), éster dimetilico del ácido tereftálico:

15 Monómero(s) b): 1 a 25,0 moles, preferiblemente 2 a 22 moles, de manera particularmente preferida 4 a 21 moles, de manera particularmente preferida 5 a 20 moles por cada mol de a), y
monómero c): 0,01 a 1,0 moles, preferiblemente 0,02 a 0,8 moles, de manera particularmente preferida 0,05 a 0,5, de manera particularmente preferida 0,1 a 0,5 moles por cada mol de a),
monómero d): 0,001 a 0,8 moles, preferiblemente 0,005 a 0,5 moles, de manera particularmente preferida 0,05 a 0,4 moles, de manera particularmente preferida 0,1 a 0,3 moles por cada mol de a) y
monómero f): 0,01 a 3 moles, preferiblemente 0,05 a 2 moles, de manera particularmente preferida 0,1 a 1,5 moles por cada mol de a),
20 con la condición de que las relaciones molares de los monómeros a) a d) y f) se elijan de manera que se obtengan polímeros con pesos moleculares en el intervalo de 2.000 g/mol a 20.000 g/mol.

Otras reacciones de policondensación preferidas se refieren a la reacción de los monómeros a) a c), e) y f) en las siguientes relaciones molares, en cada caso referidas a un 1 mol de componente a), éster dimetilico del ácido tereftálico:

25 Monómero(s) b): 1 a 25,0 moles, preferiblemente 2 a 22 moles, de manera particularmente preferida 4 a 21 moles, de manera particularmente preferida 5 a 20 moles por cada mol de a), y
monómero c): 0,01 a 1,0 moles, preferiblemente 0,02 a 0,8 moles, de manera particularmente preferida 0,05 a 0,5, de manera particularmente preferida 0,1 a 0,5 moles por cada mol de a), y
monómero e): 0,001 a 0,8 moles, preferiblemente 0,01 a 0,7 moles, de manera particularmente preferida 0,05 a 0,6 moles, de manera particularmente preferida 0,1 a 0,5 moles por cada mol de a) y
30 monómero f): 0,01 a 3 moles, preferiblemente 0,05 a 2 moles, de manera particularmente preferida 0,1 a 1,5 moles por cada mol de a),
con la condición de que las relaciones molares de los monómeros a) a c), e) y f) se elijan de manera que se obtengan polímeros con pesos moleculares en el intervalo de 2.000 g/mol a 20.000 g/mol.

35 Otras reacciones de policondensación preferidas se refieren a la reacción de los monómeros a) a f) en las siguientes relaciones molares, en cada caso referidas a un 1 mol de componente a), éster dimetilico del ácido tereftálico:

40 Monómero(s) b): 1 a 25,0 moles, preferiblemente 2 a 22 moles, de manera particularmente preferida 4 a 21 moles, de manera particularmente preferida 5 a 20 moles por cada mol de a), y
monómero c): 0,01 a 1,0 moles, preferiblemente 0,02 a 0,8 moles, de manera particularmente preferida 0,05 a 0,5, de manera particularmente preferida 0,1 a 0,5 moles por cada mol de a), y
monómero d): 0,001 a 0,8 moles, preferiblemente 0,01 a 0,7 moles, de manera particularmente preferida 0,05 a 0,6 moles, de manera particularmente preferida 0,1 a 0,5 moles por cada mol de a), y
monómero e): 0,001 a 0,8 moles, preferiblemente 0,01 a 0,7 moles, de manera particularmente preferida 0,05 a 0,6 moles, de manera particularmente preferida 0,1 a 0,5 moles por cada mol de a) y
45 monómero f): 0,01 a 3 moles, preferiblemente 0,05 a 2 moles, de manera particularmente preferida 0,1 a 1,5 moles por cada mol de a),
con la condición de que las relaciones molares de los monómeros a) a f) se elijan de manera que se obtengan polímeros con pesos moleculares en el intervalo de 2.000 g/mol a 20.000 g/mol.

50 Si en el caso de la policondensación están presentes reticulantes i), entonces estos se emplean preferiblemente en cantidades de 0,00001 a 0,1 moles, en particular de 0,00002 a 0,01 moles, y de manera muy particularmente preferida de 0,00005 a 0,0001 moles por mol de a).

Los poliésteres de acuerdo con la invención pueden pasar a emplearse en diferentes formas de presentación. Ejemplos de ellas son granulados, tabletas, geles, dispersiones acuosas o soluciones acuosas.

Objeto de la invención es, además, el uso de los poliésteres de acuerdo con la invención en detergentes y productos de limpieza, agentes para el cuidado de textiles y agentes para el apresto de textiles.

- 5 Los poliésteres de acuerdo con la invención confieren a las fibras textiles propiedades desprendedoras de la suciedad significativamente mejoradas y sustentan sustancialmente la capacidad de desprendimiento de la suciedad de los restantes componentes del detergente con respecto a manchas de aceite, grasa o pigmentos.

Adicionalmente ventajoso puede ser el uso de los poliésteres de acuerdo con la invención en agentes de tratamiento posterior para la ropa, por ejemplo en un suavizante.

Con ayuda de los poliésteres de acuerdo con la invención en productos de limpieza para superficies, en particular para superficies duras, las superficies duras tratadas pueden ser dotadas de forma repelente de la suciedad.

- 10 La invención se refiere también al uso de los poliésteres arriba descritos como polímeros desprendedores de la suciedad.

Las formulaciones de detergentes, productos de conservación y productos de limpieza en las que se pueden emplear los poliésteres de acuerdo con la invención pueden ser en forma de polvo, granulado, tableta, pasta, gel o líquidos.

- 15 Ejemplos de ello son detergentes multiuso, detergentes para ropa delicada, detergentes para ropa de color, detergentes para lana, detergentes para cortinas, detergentes modulares, tabletas detergentes, pastillas de jabón, sales eliminadoras de manchas, productos para el almidonado y el apresto de la ropa y productos para facilitar el planchado.

- 20 Los poliésteres de acuerdo con la invención pueden incorporarse también en productos para la limpieza doméstica, por ejemplo en productos de limpieza multiuso o en detergentes para lavavajillas, en productos de limpieza de alfombras y agentes impregnantes, en productos de limpieza y de conservación para suelos y otras superficies duras, p. ej., de material sintético, cerámica, vidrio o superficies revestidas por nanotecnología.

- 25 Ejemplos de productos de limpieza técnicos son productos de limpieza y de conservación de materiales sintéticos, por ejemplo para carcasas y salpicaderos, así como productos de limpieza y de conservación para superficies pintadas tales, como, por ejemplo, carrocerías de automóviles.

Los detergentes, productos de conservación y limpieza dotados de acuerdo con la invención contienen por lo general al menos 0,1% en peso, preferiblemente entre 0,1 y 10% en peso y de manera particularmente preferida 0,2 a 3% en peso de los poliésteres de acuerdo con la invención, referido a los agentes finales.

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

- 35 Los detergentes, productos de conservación y de limpieza dotados de acuerdo con la invención pueden contener sustancias constitutivas habituales tales como tensioactivos, emulsionantes, mejoradores de la detergencia, catalizadores de blanqueo y activadores de blanqueo, agentes secuestrantes, inhibidores del engrisamiento, inhibidores de la transferencia de tinta, agentes de fijación de la tinta, enzimas, abrillantadores ópticos, componentes plastificantes. Además, formulaciones o partes de la formulación en el sentido de la invención pueden ser coloreados y/o perfumados de manera preestablecida, mediante colorantes y/o sustancias aromatizantes.

Los siguientes ejemplos han de explicar la invención, sin limitarla. En la medida en que no se indique explícitamente otra cosa, todos los datos de porcentaje se han de entender como porcentaje en peso (% en peso).

Ejemplo 1 (Poliéster de acuerdo con la invención)

- 40 En un matraz de cuatro bocas de 2 litros con agitador KPG, termómetro interno, tubo de introducción de gas y puente de destilación se dispusieron sucesivamente 194,1 g (1,00 mol) de éster dimetílico del ácido tereftálico, 88,8 g (0,3 moles) de sal sódica del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisoftálico, 235,4 g (3,8 moles) de etilenglicol y 144,4 g (1,9 moles) de 1,2-propilenglicol. A continuación, a la mezcla de reacción se añadieron 8,88 g (0,06 moles) de sal sódica del ácido isetiónico y 45 g de polietilenglicolmonometiléter 750 (0,06 moles).
- 45 A continuación, la mezcla de reacción se inertizó mediante la introducción de nitrógeno. En contracorriente se añadieron seguidamente 2 g de tetraisopropilato de titanio y 1 g de acetato de sodio a la mezcla de reacción. La

mezcla se calentó hasta aproximadamente 165°C y se mantuvo durante una hora a la temperatura. A esta temperatura comenzó la transesterificación y el metanol resultante se separó por destilación.

- 5 Dos horas después del comienzo de la destilación, la temperatura se aumentó en el espacio de 1 h hasta 210°C. Después de finalizado el tiempo de reacción se enfrió a por debajo de 195°C y en el espacio de 30 minutos se redujo la presión a 10 mbar. Durante la destilación en vacío de 2 horas subsiguiente, se completó la condensación mediante separación por destilación de la cantidad de alcohol en exceso. Durante otros 30 minutos se redujo el vacío hasta 1 mbar, a continuación se ventiló con nitrógeno y la masa fundida se dispuso sobre bandejas adecuadas.

Ejemplo 2 (Poliéster de acuerdo con la invención)

- 10 En un matraz de cuatro bocas de 2 litros con agitador KPG, termómetro interno, tubo de introducción de gas y puente de destilación se dispusieron sucesivamente 555,48 g (3,75 moles) de éster dimetílico del ácido tereftálico, 125,09 g (0,5 moles) de sal sódica del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisotáltico y 1162 g (20 moles) de 1,2-propilenglicol. A continuación, a la mezcla de reacción se añadieron 215,37 g (1,00 mol) de sal sódica del ácido 3-sulfobenzoico. Finalmente se añadieron a la mezcla de reacción 110 g de polietilenglicolmonometiléter 550.
- 15 A continuación, la mezcla de reacción se inertizó mediante la introducción de nitrógeno. En contracorriente se añadieron seguidamente 2 g de tetraisopropilato de titanio y 1 g de acetato de sodio a la mezcla de reacción. La mezcla se calentó hasta aproximadamente 165°C y se mantuvo durante una hora a la temperatura. A esta temperatura comenzó la reacción y el metanol resultante se separó por destilación.
- 20 Una hora después del comienzo de la destilación, la temperatura se aumentó en el espacio de 2 h hasta 210°C. Después de finalizado el tiempo de reacción se enfrió a por debajo de 195°C y en el espacio de 1 hora se redujo la presión a 5 mbar. Durante la destilación en vacío de dos horas se completó la condensación mediante separación por destilación de la cantidad de alcohol en exceso. Durante otros 20 minutos se redujo el vacío hasta 5 mbar, a continuación se ventiló con nitrógeno y la masa fundida se dispuso sobre bandejas adecuadas.

Ejemplo 3 (Poliéster de acuerdo con la invención)

- 25 En un matraz de cuatro bocas de 1 litro, con agitador KPG, termómetro interno, columna Vigreux, puente de destilación, transferencia de N₂ (5 litros/hora) y avance según Anschütz-Thiele se dispusieron 72,8 g (0,375 moles) de éster dimetílico del ácido tereftálico, 37,03 g (0,125 moles) de la sal sódica del éster dimetílico del ácido 5-sulfoisotáltico, 62,07 g (1 mol) de etilenglicol, 76,09 g (1 mol) de 1,2-propanodiol, 37,13 g (0,0675 moles) de polietilenglicolmonometiléter (masa molar 550 g/mol), 10 g (0,0675 moles) de sal sódica del ácido 2-hidroxietanosulfónico y 0,45 g (0,0056 moles) de acetato de sodio anhidro, y a continuación la mezcla de reacción
- 30 se calentó bajo transferencia de N₂ (5 litros/horas) a una temperatura interna de 60°C bajo agitación, a una velocidad de agitación de 50-100 revoluciones/minuto. Después de finalizada la transferencia de N₂, se añadieron 0,75 g (0,0027 moles) de tetraisopropilato de titanio. A continuación, la velocidad de agitación se aumentó a 300 revoluciones/minuto y la tanda se calentó en el espacio de 2 horas a una temperatura interna de 150°C y durante
- 35 otras 2 horas a una temperatura interna de 200°C. A partir de una temperatura interna de 170 °C se abrió de nuevo la transferencia de N₂. La mezcla de reacción se calentó durante 2 horas a 200°C, y el metanol resultante se separó por destilación que se condensó en un colector de carga previa enfriado con hielo.
- Después de finalizado el recorrido de metanol, el vacío se redujo escalonadamente a 5 mbar y, con ello, se separó por destilación glicol en exceso. La temperatura interna se elevó a como máximo 220°C. Después de finalizada la
- 40 descarga de glicol, se continuó condensando durante otras 2 horas a 5 mbar. A continuación, se ventiló con N₂ y la masa fundida se extendió en bandejas.

Ejemplos 4 a 10 (Poliéster de acuerdo con la invención) y Ejemplos Comparativos V-1 a V-4

Se procedió tal como se indica en la preparación del poliéster en el Ejemplo 1, y se hicieron reaccionar entre sí los componentes recogidos en las siguientes Tablas.

- 45 En todos los casos, se trabajó con 5 g de tetraisopropilato de titanio como catalizador de transesterificación y con 3 g de acetato de sodio.

Tabla la de las sustancias constitutivas (en datos de g) de los poliésteres de los Ejemplos 4 a 10 y de los Ejemplos Comparativos V-1 a V-4

Poliéster N°	5-SIM ^{*)} (g)	DMT ^{*)} (g)	EG ^{*)} (g)	PG ^{*)} (g)	3-SBS ^{*)} (g)	Ácido isetiónico ^{*)} (g)	MPEG ^{*)} (g)	Tipo de MPEG (g/mol)
4	123	242	206	253	22,37	20,72	55	550
5	370	728	496	760	302	-	150	750
6	370	728	620	608	156,6	-	112,5	750
7	370	728	496	760	-	15	275	550
8	0	1044	620	760	111,8	8,88	33	550
9	148	728	806	380	-	4,44	300	750
10	148	728	62	144 4	-	1,48	375	750
V-1	148	728	1224	0	-	74	375	750
V-2	148	728	310	760	-	37	200	2000
V-3	88,8	194,1	235	144, 8	-	17,76	-	
V-4	266,2	97,0	322,4	-	33,35	-	0,1	2000

Tabla Ib de las sustancias constitutivas (en datos de moles) de los poliésteres de los Ejemplos 4 a 10 y de los Ejemplos Comparativos V-1 a V-4

Poliéster N°	5-SIM ^{*)} (mol)	DMT ^{*)} (mol)	EG ^{*)} (mol)	PG ^{*)} (mol)	3-SBS ^{*)} (mol)	Ácido isetiónico [*] (mol)	MPEG [*] (mol)	Tipo de MPEG (g/mol)
4	0,42	0,82	3,3	3,3	0,10	0,14	0,1	550
5	1,25	2,46	8	10	1,35	-	0,2	750
6	1,25	2,46	10	8	0,70	-	0,15	750
7	1,25	2,46	8	10	-	0,10	0,5	550
8	0	3,53	10	10	0,50	0,06	0,06	550
9	0,5	2,46	13	5	-	0,3	0,4	750
10	0,5	2,46	1	19	-	0,01	0,5	750
V-1	0,5	2,46	20	-	-	0,5	0,5	750
V-2	0,5	2,46	5	10	-	0,25	0,1	2000
V-3	0,3	1,00	3,8	1,9	-	0,12	-	-
V-4	0,9	0,5	5,2	-	0,15	-	0,1	2000

5 5-SIM = sal sódica del éster dimetilico del ácido 5-sulfoisoftálico

DMT = tereftalato de dimetilo

EG = etilenglicol

PG = 1,2-propilenglicol

3-SBS = sal sódica del ácido 3-sulfobenzoílico

10 ácido isetiónico = sal sódica del ácido 2-hidroxietanosulfónico

MPEG = polietilenglicolmonometiléter

Los poliésteres de acuerdo con la invención poseen una consistencia ligeramente opalescente, vítrea y muestran una buena solubilidad en agua desmineralizada.

15 Los poliésteres de acuerdo con la invención tenían una consistencia sólida y pudieron molerse de manera sencilla para formar polvos, en particular con el molino de tamices para dar tamaños de partículas con una distribución estrecha del tamaño de partículas y una escasa proporción de polvo.

Porciones finas que resultan por el proceso de molienda pueden aportarse al proceso de preparación y hacerse reaccionar ulteriormente.

Los poliésteres de acuerdo con la invención no muestran tendencia alguna a la higroscopicidad y tampoco tienden a la pegajosidad después del almacenamiento a lo largo de muchas semanas.

- 5 Poliésteres conforme a V-1 no de acuerdo con la invención (que no contienen elementos estructurales de propilenglicol) y V-2 (que contienen grupos extremos no iónicos, derivados de polietilenglicolmonometiléter con una elevada proporción de unidades estructurales de etilenglicol) eran de consistencia pegajosa y no se podían moler.

- 10 Poliésteres conformes a V-3 no de acuerdo con la invención (que no contienen grupos extremos no iónicos, sino solo grupos extremos aniónicos, derivados del ácido isetiónico) tenían viscosidades en masa fundida muy elevadas con > 1 millón de mPas y no pudieron expulsarse del reactor sobre bandejas.

El poliéster conforme a V-4 no de acuerdo con la invención, que contiene el grupo extremo aniónico, derivado del ácido 3-sulfobenzoico, y el grupo extremo no iónico, derivado de metilpolietilenglicol MPEG 2000, es de consistencia pegajosa y muestra un resultado de lavado insatisfactorio.

- 15 Los poliésteres de acuerdo con la invención que contienen grupos extremos no iónicos y aniónicos se distinguen por un efecto inhibidor del engrisamiento muy bueno (efecto desprendedor de la suciedad).

Tabla II: Resultados del lavado con los poliésteres de acuerdo con la invención en comparación con los poliésteres de desprendimiento de la suciedad del estado de la técnica en el polvo de lavado Spee Aktiv (UBA 0416 8282), ensayo con aceite de motor sucio (DMO) en el tejido de ensayo WFK 30A PES a una temperatura de lavado de 20°C

Polvo Spee Aktiv (UBA 0416 8282) sin aditivo		Remisión (%)
		18,1
+ 1 % de Polímero desprendedor de la suciedad:		
	®TexCare SRA 300 F	24,1
	Poliéster de acuerdo con la invención, Ejemplo 1	25,2
	Ejemplo Comparativo V-4	20,4

20

Tabla III: Condiciones de lavado

Lavadora:	Linitest, 1vez pre-aprestada
Dureza del agua:	15° dH
Ca:Mg	3 : 2
Trapito WFK 30A PES, 25 µl de aceite usado de motor por trapito	4
Relación del baño de tratamiento	1 : 40
Temperatura de lavado:	20° C
Tiempo de lavado:	30 Min.
Concentración de detergente:	4,6 g/l

- 25 Los poliésteres de acuerdo con la invención se compararon en cuanto a su efecto desprendedor de la suciedad con polímeros desprendedores de la suciedad del estado de la técnica.

Para ello, los poliésteres se añadieron a la lejía en concentraciones de 1% (sustancia activa), referido a la formulación detergente Polvo Spee Aktiv (UBA 0416 8282), y se prelavó con ello el tejido de ensayo WFK 30A PES (Wäscherforschungsanstalt Krefeld). Los tejidos tratados previamente de esta manera se secaron y se ensuciaron

con aceite usado de motor (con 25 µl por paño de ensayo). Después de un tiempo de acción de 1 hora, los paños de ensayo se lavaron, sin adición de los poliésteres de acuerdo con la invención o de los polímeros de desprendimiento de la suciedad del estado de la técnica. A continuación, se midió la remisión del tejido de ensayo.

Ejemplos de formulación

- 5 Los poliésteres de acuerdo con la invención pueden emplearse en detergentes y productos de limpieza sólidos y en detergentes y productos de limpieza en sistemas multicámara para la limpieza de géneros textiles, así como para productos de limpieza de superficies.

Ejemplos de ello son:

Polvo de lavado, exento de fosfato con agente de blanqueo

10	alquilbencenosulfonato, sal Na	8,8%
	etoxilato de alcohol C ₁₂ -C ₁₈ con 7 EO	4,7%
	jabón	3,2%
	inhibidor de la espuma DC2-4248S, Dow Corning	3,9%
	zeolita 4A	hasta 100%
15	sosa	11,6%
	poliéster, Ejemplo 1	2,0%
	policarboxilato (Sokalan® CP5)	2,4%
	silicato de sodio	3,0%
	carboximetilcelulosa	1,2%
20	fosfonato (Dequest 2066)	2,8%
	abrillantador óptico	0,2%
	sulfato de sodio	6,5%
	proteasa Savinase 8.0, Novo Nordisk	0,4%
	TAED	5,0%
25	percarbonato de sodio	18,0%

Polvo detergente con contenido en fosfato sin agente de blanqueo

	alquilbencenosulfonato, sal Na	8,0%
	etoxilato de alcohol C ₁₂ -C ₁₈ con 14 EO	2,9%
30	jabón	3,5%
	tripolifosfato de sodio	43,8%
	silicato de sodio	7,5%
	silicato de magnesio	1,9%
	poliéster, Ejemplo 3	2,0%
35	carboximetilcelulosa	1,2%
	EDTA	0,2%
	abrillantador óptico	0,2%
	sulfato de sodio	hasta 100%
	agua	9,8%.

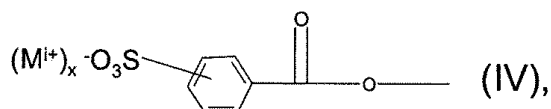
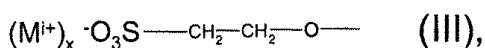
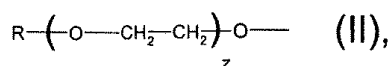
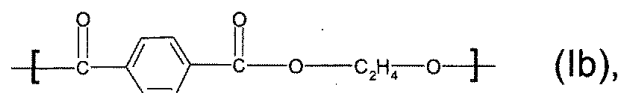
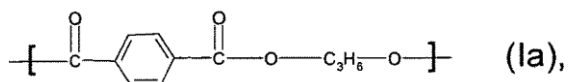
40

Polvo detergente para ropa de color, exento de fosfato sin agente de blanqueo

	alquilbencenosulfonato, sal Na	11,5%
	etoxilato de alcohol C ₁₂ -C ₁₈ con 7 EO	6,0%
	jabón	4,5%
45	inhibidor de la espuma DC2-4248S, Dow Corning	5,0%
	poliéster, Ejemplo 6	2,0%
	zeolita 4A	hasta 100%
	sosa	15,0%
	policarboxilato (Sokalan® CP5)	3,0%
50	silicato de sodio	4,0%
	carboximetilcelulosa	1,6%
	fosfonato (Dequest 2066)	2,08%
	proteasa	0,5%
	polivinilpirrolidona	0,5%
55	sulfato de sodio	9,4%.

REIVINDICACIONES

1. Poliésteres que contienen las unidades estructurales de la fórmula Ia y grupos extremos de la fórmula II y de la fórmula III o grupos extremos de la fórmula II y de la fórmula IV o grupos extremos de las fórmulas II, III y IV o que contienen las unidades estructurales de la fórmula Ia y de la fórmula Ib y grupos extremos de la fórmula II y de la fórmula III o grupos extremos de la fórmula II y de la fórmula IV o grupos extremos de las fórmulas II, III y IV



en donde R es alquilo C₁-C₄,

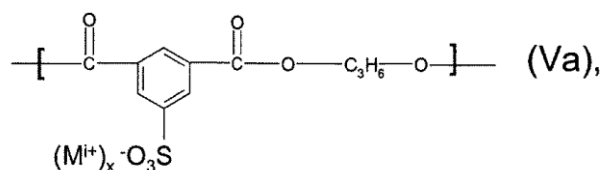
M significa hidrógeno o un catión monovalente o bivalente,

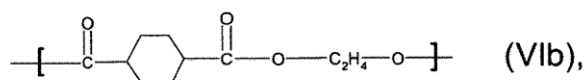
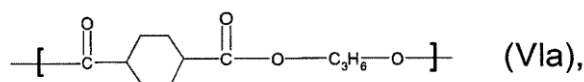
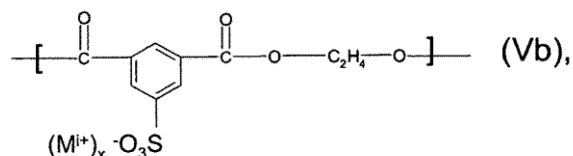
i es 1 o 2,

x significa 0,5 o 1 y el producto i · x = 1, y

z significa un número entero de 10 a 35.

2. Poliésteres de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que contienen, junto a las unidades estructurales de la fórmula I o de las fórmulas Ia y Ib y los grupos extremos de las fórmulas II y III o de las fórmulas II y IV o de las fórmulas II, III y IV, las unidades estructurales de la fórmula Va y/o de la fórmula VIa o las unidades estructurales de las fórmulas Va y Vb y/o de las fórmulas VIa y VIb





en donde M significa hidrógeno o un catión monovalente o bivalente,

i es 1 o 2,

X significa 0,5 o 1 y el producto $i \cdot x = 1$.

- 5 3. Poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizados por que presentan una media ponderal del peso molecular de 2.000 a 20.000 g/mol, determinada mediante cromatografía de exclusión por tamaño.
- 10 4. Poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por que contienen >4, unidades de la fórmula Ia o, tomadas conjuntamente de las fórmulas Ia y Ib, muy particularmente con ≥ 6 unidades de la fórmula Ia o tomadas conjuntamente de las fórmulas Ia y Ib, en la molécula.
5. Poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados por que contienen las unidades estructurales de la fórmula Ia o de las fórmulas Ia y Ib y grupos extremos de la fórmula II, en donde R es un grupo metilo y el índice z representa un número entero de 10 a 35, preferiblemente de 10 a 20, de manera particularmente preferida de 12 a 18.
- 15 6. Poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados por que contienen las unidades estructurales de la fórmula Ia o de las fórmulas Ia y Ib y grupos extremos de la fórmula II y grupos extremos de la fórmula III.
7. Poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados por que contienen las unidades estructurales de la fórmula Ia o de las fórmulas Ia y Ib y grupos extremos de las fórmulas II, III y IV.
- 20 8. Poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados por que contienen las unidades estructurales de la fórmula Ia o de las fórmulas Ia y Ib y grupos extremos de las fórmulas II y III, derivándose estos grupos extremos de la reacción con polietilenglicolmonometiléter y ácido isetiónico o una de sus sales en la relación molar II a III de 1 a 50 hasta 50 a 1, preferiblemente de 1 a 10 hasta 10 a 1, de manera particularmente preferida de 1 a 5 hasta 5 a 1.
- 25 9. Poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizados por que contienen las unidades estructurales de las fórmulas Ia y Va o las unidades estructurales de las fórmulas Ia, Ib, Va y Vb.
10. Poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizados por que las unidades estructurales de las fórmulas Ia y Va están presentes en la relación molar I a V de 1 a 1 hasta 10 a 1, preferiblemente de 2 a 1 hasta 5 a 1, o por que las unidades estructurales de las fórmulas Ia, Ib, Va y Vb están
- 30 presentes en la relación molar Ia + Ib a Va + Vb de 1 a 1 hasta 10 a 1, preferiblemente de 2 a 1 hasta 5 a 1.
11. Poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizados por que el grupo -SO₃⁻ (Mⁱ⁺)_x en el grupo extremo de la fórmula IV se encuentra en posición 3 y M es hidrógeno o un catión de metal alcalino, i = 1 y x = 1.

12. Poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados por que contienen grupos extremos de la fórmula II, en donde R es un grupo metilo y el índice z representa un número de 10 a 20 y preferiblemente de 12 a 18.
- 5 13. Poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizados por que no están reticulados.
- 10 14. Poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 2 a 13, caracterizados por que contienen unidades estructurales de las fórmulas Ia y Va y grupos extremos de las fórmulas II y III, pero preferiblemente ningún grupo extremo de la fórmula IV y ninguna unidad estructural de la fórmula VIa, o unidades estructurales de las fórmulas Ia, Ib, Va y Vb y grupos extremos de las fórmulas II y III, pero preferiblemente ningún grupo extremo de la fórmula IV y ninguna unidad estructural de las fórmulas VIa y VIb.
- 15 15. Procedimiento para la preparación de los poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que se hacen reaccionar entre sí
- a) éster dimetílico del ácido tereftálico,
 - b) propilenglicol o etilenglicol y propilenglicol,
 - 15 c) polietilenglicolmonometiléter con un peso molecular medio ponderal en el intervalo de 500 a 1.555 g/mol, preferiblemente de 500 a 800 g/mol y, en particular, de 550 g/mol o de 750 g/mol, determinado mediante cromatografía de exclusión por tamaño,
 - d) ácido isetiónico o una de sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos y/o
 - 20 e) ácido sulfobenzoico, sales, en particular sus sales de metales alcalinos, alcalinotérreos, preferiblemente sal Na del ácido 3-sulfobenzoico,
 - f) eventualmente éster dimetílico del ácido sulfoisotálico y
 - g) eventualmente éster dimetílico del ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico,
- 25 en donde preferiblemente junto a los componentes a), b), c) y d), o junto a los componentes a), b), c) y e), o junto a los componentes a), b), c), d) y e) pasan a emplearse adicionalmente para la reacción al menos uno de los componentes f) y/o g).
- 30 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado por que la mezcla de los monómeros a) y b) y de los componentes c) y d) y/o e) contiene aún al menos uno de los monómeros éster dimetílico del ácido sulfoisotálico, preferiblemente éster dimetílico del ácido 5-sulfoisotálico, y/o ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o de una de sus sales, en particular de sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, y/o reticulante.
17. Uso de los poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, en detergentes y productos de limpieza, agentes para el cuidado de textiles y agentes para el apresto de textiles.
- 35 18. Uso de los poliésteres de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, como polímeros desprendedores de la suciedad.