

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(Case R-2330)

PATENTE DE INVENCION

19 ES	11	NUMERO	465154	10 A I
	21	FECHA DE PRESENTACION	16 DIC. 1977	
	22		20 DIC. 1978	

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
75/38 233	9 Diciembre 1975	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C11D, D06M	454.016
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DETERGENTE PARA EL LAVADO DE FIBRAS SINTETICAS".		
71 SOLICITANTE (S)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22, Avenue Montaigne 75 PARIS 8ème (Francia)		
72 INVENTOR (ES)		
Robert VIOLLAND Alain LAGASSE		
73 TITULAR (ES)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

POOR
QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos poliuretanos hidrófilos, lineales, de gran peso molecular, y a su aplicación como agentes de antirredeposición, anti-tisuciedad y antiestáticos, cuando se incorporan a las composiciones limpiadoras y se emplean al lavar artículos textiles y, más concretamente, los que contienen fibras de poliésteres.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- En la patente francesa nº 1 499 508 se describían poliésteres que contienen grupos ácidos o grupos polímeros hidrófilos que pueden dar lugar a una solvatación con el agua, siendo muy eficaz su aplicación como agentes de antirredeposición. Se describen en la citada patente de un modo especial, los poliésteres que resultan de la poli-condensación del ácido ftálico con un glicol ligero y un polioxialquilenglicol. Se forma de esta manera una molécula de poliéster que comprende porciones hidrófobas, constituidas por las cadenas ácido ftálico-glicol ligero, y porciones hidrófilas, procedentes de grupos polioxialquilenglicoles. Se asegura el enlace entre estas porciones mediante la formación de una función éster a partir de dos funciones, una función ácida y una función alcohol, teniendo lugar la reacción a una temperatura superior a los 200°C.

- 25.
- Los productos obtenidos de esta manera tienen una viscosidad relativa comprendida entre 1,1 y 1,5.

Se entiende por viscosidad relativa la relación entre el tiempo de salida de un volumen determinado de una solución al 1% en peso del polímero en ortoclorofenol, a través de un tubo capilar calibrado, y el tiempo de sali-

da del mismo volumen de ortoclorofenol a través del mismo dispositivo, efectuándose las medidas a 25°C.

5. El Peticionario ha sintetizado productos que contienen porciones hidrófobas e hidrófilas en las que se asegura la unión por medio de una función uretano la cual comunica a los poliuretanos, obtenidos de esta manera, una serie de propiedades muy convenientes cuando se aplican a las composiciones detergentes.

10. La invención se refiere a un poliuretano hidrófilo y lineal que resulta de la reacción entre

- el 10 al 70 % en peso de un poliéster básico cuyo índice de acidez es inferior o igual a 3 mg KOH/g y el índice de hidroxilo es menor que 120 mg KOH/g

15. - el 90 al 30 % en peso de un prepolímero con grupos terminales isocianato, obtenidos reaccionando al menos un macrodiol hidrófilo, no iónico, con un diisocianato por lo menos, estando comprendida la relación molar NCO/OH entre 0,8 y 1.

20. - una masa molecular en la cual la viscosidad relativa de una solución del polímero al 1 % en peso en el ortoclorofenol, sea a 25°C al menos igual a 2.

25. El poliéster básico posee grupos hidroxílicos terminales y su índice de acidez es inferior o igual a 3, pudiéndose preparar, de modo conocido, por cualquier reacción de poliesterificación partiendo al menos de un diácido, uno de sus ésteres o su anhídrido y un diol ligero por lo menos, no comunicando un señalado carácter hidrófilo no iónico al poliéster.

Como diácidos se pueden utilizar los diácidos

alifáticos saturados o no, los diácidos aromáticos como los ácidos succínico, adípico, subérico, sebácico, maleico, fumárico, itacónico, ortoftálico, isoftálico, tereftálico, los anhídridos de estos ácidos y sus diésteres, verbigracia, 5. diésteres metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, etc.

Se pueden utilizar como dioles los glicoles alifáticos como etilenglicol, dietilenglicol, y los homólogos superiores que tengan peso molecular inferior o igual a 300, el propanodiol-1,2, dipropilenglicol y los homólogos 10. superiores, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, neopentilglicol, glicoles ciclánicos como el ciclohexanodiol y el dicitclohexanodiolpropano.

Puede ser interesante comunicar al poliéster básico carácter iónico poco acusado en ciertos casos, por 15. razones prácticas, por ejemplo, cuando se manipulan productos en solución concentrada. Para realizarlo, al tener lugar la preparación del poliéster, se incorpora una pequeña cantidad de ácido sulfonado, verbigracia, introduciendo ácido sulfo-5-isoftálico o su diéster metílico en forma 20. de una de sus sales de metal alcalino, de manera ya conocida.

Por lo general, la relación entre la cantidad molar del ácido sulfonado y la cantidad total molar de diácidos que entran en la composición del poliéster, es 25. inferior o igual al 15 %.

Los poliésteres básicos preferidos que entran en la composición de los poliuretanos de la invención, son los que se preparan esencialmente a partir del ácido tereftálico o uno de sus diésteres. Tienen preferentemente un

peso molecular medio, expresado en número, comprendido entre 1000 y 4000, lo cual corresponde a un índice de hidroxilo I comprendido entre 25 y 120 mg KOH/g.

5. Se prepara el prepolímero que tiene grupos terminales isocianato, mediante la reacción de por lo menos un macrodiol hidrófilo no iónico y al menos un diisocianato.

10. Se puede emplear como macrodiol hidrófilo no iónico un polietilenglicol cuyo peso molecular medio, en número, esté comprendido en general entre 300 y 6000 y preferiblemente entre 600 y 4000.

15. Los diisocianatos orgánicos, aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, son aptos para llevar a cabo la invención. Sin embargo, algunos de ellos son más utilizados a causa de que actualmente se puede disponer de los mismos con mayor facilidad. Se trata esencialmente de los diisocianatos de toluileno, hexametileno-diisocianato, isoforona-diisocianato, los di(isocianatofenil)alcanos como el di(isocianatofenil)metano, y los di(isocianatociclohexil)alcanos como el di(isocianatociclohexil)metano.

20. La cantidad molar relativa de diisocianato que se ha de emplear respecto a la cantidad global de macrodiol y poliéster básico, se determina por el peso molecular del poliuretano final que se desea obtener.

25. El porcentaje en peso del diisocianato en el producto final, generalmente está comprendido entre el 2 y 15%.

Como en general se desea obtener un producto final de peso molecular elevado, la relación molar entre los grupos NCO y todos los grupos hidroxilos que intervienen es casi 1, pero permaneciendo inferior a 1. Esta relación está comprendida comunmente entre 0,8 y 1.

5.

Para preparar los poliuretanos, objeto de esta invención, se puede preparar, por una parte y a la presión atmosférica en un primer reactor, el poliéster básico, mediante método conocido, manteniéndolo fundido y, por otra parte en un segundo reactor, el prepolímero a partir de un macrodiol hidrófilo y un diisocianato, siendo la temperatura solamente la necesaria para mantenerlo fundido.

10.

En general es suficiente una temperatura comprendida entre 25 y 70°C en este segundo reactor. Se opera preferentemente en atmósfera de nitrógeno.

15.

Entonces se añade el prepolímero el poliéster y se mantiene la temperatura entre 150 y 200°C, siendo la presión la atmosférica hasta que la reacción haya terminado, es decir, hasta que la viscosidad sea estacionaria.

20.

Se pueden realizar varias operaciones en continuo si se dispone de una instalación adecuada. Se efectúa la mezcla del poliéster básico y el prepolímero de grupos terminales isocianato, con la ayuda de bombas dosificadoras. Después se puede terminar la reacción en una cinta transportadora constituida por un material al que no se adhiere el producto final, por ejemplo, politetrafluoroetileno, comercializado con el nombre de "TEFLON".

25.

En el caso de trabajar con reactores, es conve-

niente no pasar de cierta viscosidad, por ser más cómoda la agitación y extracción del producto, sin embargo, se pueden preparar con este dispositivo polímeros que presentan una viscosidad relativa que puede alcanzar el valor 4, medida en una solución al 1 % en peso de polímero en ortoclorofenol y a 25°C.

5.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

EJEMPLO I

10.

A - Preparación del poliéster básico

En un reactor R₁ se prepara un poliéster a partir de :

15.

	partes	Proporciones mola res
Dimetiltereftalato	333,8	5
Acido adípico	175,9	3,5
Dimetilisoftalato-5-sulfonato sódico	152,8	1,5
Etilenglicol	245,4	11,5

20.

Se lleva a cabo la condensación como en una poliestерificación clásica, siendo el catalizador ortotitanato de tetraisopropilo.

Las condiciones finales de la condensación son 220°C en cuanto a la temperatura y 20 mm de mercurio por lo que se refiere a la presión.

25.

De esta manera se recogen 700 partes de un poliéster de las siguientes características:

Indice de acidez (I_a) 0,5 mg KOH/g
 Indice de hidroxilo (I_{OH}) 29,9 mg/KOH/g

Peso molecular medio en número (\bar{M}_n) 3746.

B - Preparación de prepolímeros con grupos terminales isocianatos.

5. Se introducen en un reactor R_2 300 partes de polietilenglicol de peso molecular 600, bajo atmósfera de nitrógeno. Se calienta a 50°C y se introducen de una sola vez, 115,5 partes de hexametileno-diisocianato.

Se deja que continúe la reacción durante 1 hora a la temperatura de 70°C .

10. C - Preparación del poliuretano

Una vez que la temperatura del reactor ha alcanzado los 190°C , se vierte el contenido del reactor R_2 en el reactor R_1 , aproximadamente durante 30 minutos, y se deja que el prepolímero reaccione con el poliéster básico, durante unos 45 min. a la misma temperatura.

15. Se obtienen 1115,5 partes de un poliuretano que tiene una viscosidad relativa de 2,05, medida de la manera anteriormente descrita.

EJEMPLO 2.

20. A - Preparación del poliéster básico

Se prepara, de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1, un poliéster en un reactor R_1 a partir de:

	partes	proporciones molares
25. Dimetiltereftalato	257,4	8,5
Dimetiliscftalato-5-sulfonato sódico	59,3	1,5
Etilenglicol	241,7	25

Las condiciones finales de la condensación co-

responde a una temperatura de 240°C y una presión de 20 mm de mercurio.

Se recogen 330 partes de un poliéster cuyas características son las siguientes:

5. Índice de acidez (I_a) 0
Índice de hidroxilo (I_{OH}) 57,4 mg KOH/g
Peso molecular medio en número (M_n) 1951

B - Preparación del prepolímero con grupos terminales isocianato

10. Se introducen 670 partes de polietilenglicol de peso molecular 4000 en un reactor R_2 , bajo atmósfera de nitrógeno, y se calienta a 70°C. Después se añaden de una sola vez, 58 partes de toluen-diisocianato (mezcla comercial de isómeros 2,4 y 2,6 en la proporción del 80 y 20 % respectivamente).
- 15.

Se deja que la reacción continúe durante 30 min. aproximadamente, a la temperatura de 70°C.

C - Preparación del poliuretano

20. Se opera como en el ejemplo 1, vertiendo el prepolímero preparado en el ejemplo 2-B, sobre el poliéster del ejemplo 2-A.

Se obtienen 1058 partes de un poliuretano que tiene una viscosidad relativa de 2,1, medida como se ha indicado antes.

25. EJEMPLO 3

Se vierte de la manera que se describe en el ejemplo 1-C, un prepolímero con grupos terminales isocianato, preparado mediante la reacción de 750 partes de polietilenglicol de peso molecular 1500 con 109 partes de toluen.

-diisocianato (mezcla comercial descrita antes), en 250 partes del poliéster preparado en el ejemplo 2-A.

Se obtienen 1109 partes de un poliuretano que posee una viscosidad relativa de 2,31, medida como se ha indicado antes.

5.

EJEMPLO 4

A - Preparación del poliéster básico.

Se prepara un poliéster, según el método descrito en el ejemplo 1, partiendo de los siguientes componentes:

10.

	partes	proporciones molares
Dimetiltereftalato	236,9	10
Etilenglicol	227,1	30

15.

Se termina la poliesterificación a 240°C bajo una presión de 20 mm de mercurio.

De esta manera se recogen 250 partes de un poliéster cuyas características son las siguientes:

20.

Indice de acidez (I_a) 0
Indice de hidroxilo (I_{OH}) 60,9 mg KOH/g
Peso molecular medio en número (\bar{M}_n) 1839

B - Preparación de prepolímero con grupos terminales isocianato.

Se prepara el prepolímero a partir de :

25.

750 partes de polietilenglicol de peso molecular 1500, 111 partes de tolueno-diisocianato (mezcla comercial descrita antes).

Se opera en las mismas condiciones que se han

indicado en el ejemplo 1-B.

C - Preparación del poliuretano.

5. Vertiendo el prepolímero que se ha descrito en 4-B en el poliéster del ejemplo 4-A, se obtienen 1111 partes de un poliuretano que posee una viscosidad relativa de 3,13, medida como se ha descrito antes.

EJEMPLO 5.

A - Preparación del poliéster básico.

10. Se prepara un poliéster, según el método descrito en el ejemplo 1, a partir de los componentes siguientes:

	partes	proporciones molares
Dimetiltereftalato	236,9	10
Etilenglicol	227,1	30

15. Se termina la poliesterificación a 240°C y a la presión atmosférica.

Se recogen de esta manera 250 partes de un poliéster de las siguientes características:

20. Índice de acidez (I) 0,7 mg KOH/g
Índice de hidroxilo (I^a OH) 116,1 mg KOH/g
Peso molecular medio en número (M_n)..... 965

B - Preparación del prepolímero con grupos terminales isocianato.

25. Se prepara el prepolímero a partir de :
3920 partes de polietilenglicol de peso molecular 1500,
575 partes de toluen-diisocianato (mezcla comercial anteriormente descrita).

Se opera en las mismas condiciones que las que

se señalaron en el ejemplo 1 -3-

C - Preparación del poliuretano

Al verter el prepolímero descrito en 5-B en el poliéster del ejemplo 5-A, se obtienen 4745 partes de un poliuretano que posee una viscosidad relativa de 2,05, medida del modo indicado anteriormente.

El cuadro recapitulador que sigue, permite comparar las propiedades de los poliuretanos obtenidos.

10.

		POLIESTERES BASICOS							
		Composición molar					Características		
Ejemplos		DMP	AA	DMSIP	EG	R %	I _A	I _{OH}	Mn
(1)	→	5	3,5	1,5	11,5	15	0,5	29,9	3746
(2)	→	8,5	0	1,5	25	15	0	57,4	1951
(3)	→	8,5	0	1,5	25	15	0	57,4	1951
(4)	→	10	0	0	30	0	0	60,9	1839
(5)	→	10	0	0	30	0	0,7	116,1	965

15.

DMP : dimetiltereftalato

20. AA : ácido adípico

DMSIP: dimetilisoftalato-5-sulfonato sódico

EG : etilenglicol

25. R % : relación entre la cantidad molar de diácido sulfonado y la cantidad molar total de diácidos que entran en la composición del poliéster.

Ejemplos		Composición expresada en % ponderal					Características	
		Poliéster %	PEG Mn	PEG %	Diisocianato %		Prepolímero %	Vr
5.	(1)	62,7	600	26,9	HMDI	10,3	62,7	2,05
	(2)	31,2	4000	63,3	TDI	5,5	68,8	2,1
	(3)	22,6	1500	67,6	TDI	9,8	77,4	2,31
	(4)	22,6	1500	67,6	TDI	9,8	77,4	3,13
10.	(5)	5,27	1500	82,6	TDI	12,13	94,73	2,05

- PEG : polietilenglicol
 HMDI : hexametileno-diisocianato
 TDI : tolueno-diisocianato
 Vr : viscosidad relativa

15. El Peticionario ha observado que los productos descritos anteriormente son excelentes agentes de anti-redeposición y anti-suciedad, así como antiestáticos, cuando se utilizan en presencia de una composición detergente y se procede a la limpieza de fibras sintéticas.

20. Se entiende por agente anti-suciedad, un producto que facilita la eliminación de las manchas de los tejidos sobre los cuales se han depositado las mismas.

25. Efectivamente, se sabe que las telas que contienen a ser muy hidrófobas. Esta característica permite que las manchas de grasa que se han depositado sobre el tejido, se fijan en el mismo, haciendo difícil su eliminación. Otro inconveniente muy conocido de las fibras poliéster es

que, durante el lavado, la suciedad presente en el baño de lavado puede redepositarse sobre el tejido. Además las fibras poliéster se cargan de electricidad estáticas al llevarlas o bien durante la operación de secado. Uno de los medios necesarios para poner término a los citados inconvenientes, es depositar un apresto sobre las fibras, a las que comunica cierto carácter hidrófilo.

El Peticionario ha observado que los productos descritos anteriormente constituyen un apresto que comunica el carácter hidrófilo que se busca para las fibras poliéster sobre las cuales se depositan.

Se pueden depositar los productos de la invención por cualquier medio, es decir, puede consistir esencialmente en un apresto efectuado sobre el tejido en bruto por medio de un fulardeado o bien por pulverización, después de la tinción, o sobre el artículo textil, una vez lavado por el usuario. Sin embargo, se realiza el depósito de los productos preferentemente en el transcurso de las operaciones de lavado de los tejidos, es decir, los poliuretanos de conformidad con la invención, son introducidos en las composiciones detergentes.

Se puede efectuar la incorporación de los productos de la invención en cualquier clase de composiciones detergentes aniónicas, no iónicas, catiónicas, anfólicas o zwitteriónicas. Estas composiciones contienen, por lo general, cierto número de componentes clásicos en cantidad variable, además de los tensioactivos y "builders". Son ejemplos de estos ingredientes, los agentes que favorecen la formación de espuma o los que, por el contrario,

5. permiten el control de dicha espuma, como los polisiloxanos, sales minerales como el sulfato sódico, agentes blanqueadores solos o mezclados con precursores del blanqueamiento y otros agentes de antirredeposición, como la carboximetilcelulosa, así como pequeñas cantidades de perfumes, colorantes, agentes de fluorescencia y enzimas.

10. Se pueden incorporar los ingredientes por cualquier otro medio como, por ejemplo, adicionándolos en forma de solución o emulsión, cuando tiene lugar la atomización o granulación de composiciones pulverulentas o en forma de gránulos añadidos a dichas composiciones.

15. Es conveniente cargar los poliuretanos de la invención, al tener un carácter elastómero tanto más pronunciado cuanto más larga sea la cadena del macrodiol que entra en su constitución, con un elemento mineral finamente dispersado, para poderlos obtener en forma de polvo que se puede incorporar más fácilmente a las composiciones limpiadoras.

20. Las cargas adecuadas de esta invención son productos muy variados, constituidos por partículas finísimas que presentan gran poder absorbente. Se pueden mencionar entre las cargas adecuadas, el caolín, silicoaluminatos sódicos y la sílice.

25. Las cargas preferidas de esta invención son la sílice sintética o los silicoaluminatos sódicos, productos que se han obtenido por precipitación, siguiendo los métodos conocidos. Estas cargas son neutras o ligeramente alcalinas, estando constituidos por partículas elementales cuyo diámetro varía entre 50 y 1000 Å, con

una superficie específica, medida por medio del método BET, comprendida entre 50 y 600 m²/g. Además, dichas cargas tienen una porosidad de 50 a 200 cc/100 g, medida con el porosímetro de mercurio, en la zona de diámetro de los poros que varía entre 400 Å a 2,5 micras.

5.

Su toma de aceite, medida con la ayuda del diocetilftalato, es superior a 70 cc/100 g, pudiendo alcanzar 250 cc/100 g en el caso de los silicoaluminatos sódicos y 460 cc/100 g en el caso de la sílice.

10.

Por lo general, se pueden emplear de 10 a 90 partes ponderales de carga para 90 a 10 partes en peso de poliuretano. Se impregnan 40 a 70 partes en peso de carga con la ayuda de 60 a 30 partes ponderales del polímero, a fin de tener un polvo que sea dispersable en agua en grado suficiente, sin introducir en el baño de lavado una cantidad excesiva de productos insolubles.

15.

Para cargar el poliuretano con elemento mineral, se puede fundir previamente el polímero, añadir la cantidad de carga deseada y triturar finamente el producto obtenido. En el caso de los polímeros que presentan una hidrofilia suficiente para realizar una dispersión acuosa que contenga entre el 15 y 20% en peso de los polímeros mencionados, se puede preparar de antemano una solución o emulsión de los polímeros citados, incorporar la cantidad de carga deseada, secar y triturar finamente el producto obtenidos.

25.

Este es concretamente el caso de los productos que poseen grupos aniónicos cuyo papel es facilitar la dispersión acuosa concentrada.

Los poliuretanos de la invención se emplean, por

lo general, en una proporción del 0,1 al 5 % en peso, en las composiciones detergentes.

Se utiliza preferentemente del 0,5 al 3 % en peso de poliuretanos en las composiciones mencionadas.

5. El Peticionario ha observado que los poliuretanos de la invención, incorporados a un polvo detergente y almacenados en condiciones parecidas a las reales, cuando se lavan las fibras sintéticas, muestran una eficacia mayor que los productos conocidos por el Especialista hasta este momento.

10. Los ejemplos que siguen, al mismo tiempo que ilustran la preparación de los productos de esta invención, ponen en evidencia las notables propiedades de dichos productos, cuando se utilizan como agentes de antirredeposición y antisuciedad.

15. La carga mineral empleada en los ejemplos es un producto comercializado por la Sociedad SIERRANCE con el nombre TIX-O-SII 38. Se trata de una sílice sintética y obtenida por precipitación.

20. El ejemplo que sigue ilustra la pulverización de los poliuretanos de la invención. Las partes se expresan en peso.

EJEMPLO 6.

25. A - Pulverización de un poliuretano fundido previamente.

Se calientan 1000 partes de TIX-O-SII 38 hasta 200°C en un triturador a bolas y bajo atmósfera de nitrógeno. Se añaden, por ejemplo, 1000 partes del poliuretano preparado en el ejemplo 3 ó 4, previamente fundido.

Así se obtiene un polvo finamente dividido.

B - Pulverización de un poliuretano dispersado previamente en agua.

5. Se vierten 1000 partes, por ejemplo, del poliuretano preparado en el ejemplo 1 ó 2, en 4000 partes de agua, mantenida a una temperatura de 60°C y con agitación intensa. Seguidamente se vierte todo en una mezcladora y se adicionan 1000 partes de TLX-O-SII 38. Se seca la pasta obtenida en un horno con aireación a 60°C, antes de triturarla.
- 10.

En el ejemplo siguiente, se pone en evidencia la estabilidad de los poliuretanos de esta invención, durante su almacenamiento.

EJEMPLO 7

15. Los productos de la invención se incorporan en una proporción del 3% en peso, a la composición detergente que sigue:

	- sulfonato de alquil-benceno lineal	9,9 %
	(alquil que contiene alrededor de 12 carbonos)	
20.	- alcohol que contiene 16 a 18 carbonos y que posee unas 15 porciones de óxido de etileno	5 %
	- jabón natural de sebo	6,6 %
	- tripolifosfato sódico	34 %
	- ortofosfato sódico	0,9 %
25.	- pirofosfato sódico	2,3 %
	- perborato sódico	22,3 %
	- sulfato sódico ..	4,8 %
	- disilicato sódico	5,4 %
	- carbomilactilcelulosa	0,5 %

- agua 7,6 %

Se cargan con sílice TIX-O-SII 38 los productos de la invención, de la manera que se ha señalado. Se incorpora el polvo obtenido a la composición detergente que se acaba de describir, en un mezclador HENRY. Seguidamente se almacena la mezcla en una estufa que se mantiene a la temperatura de 40°C, durante 4 semanas.

Se prueba la estabilidad de los poliuretanos de la invención de la manera siguiente:

10. Se lavan dos tiras (20 x 115 cm) de tejido poliéster-algodón (67/33) de reflectancia C en una máquina automática Miele 421 S (programa colores - 60°C) en presencia de 5 g/l de la composición a base de lejía y que contiene el polímero considerado. Se secan después las tiras a la temperatura ambiente y se cortan en cuadrados (12 x 12 cm) sobre los que se deposita el aceite de descarga, la suciedad Spangler (ver J. Am. Oil Chem. 1965-42, 723-727), concentrado de tomate y rojo para los labios en la proporción de 6 cuadrados para cada clase de mancha. Se envejecen las manchas colocándolas durante una hora en estufa a 60°C. Se mide su reflectancia R mediante un aparato Elrépho con un filtro FMX/C para el aceite de descarga y la suciedad Spangler, y con un filtro FMX/C para el concentrado de tomate y rojo para labios.
20. Se colocan los cuadrados manchados sobre diez paños de algodón limpios, después se lavan como antes y se secan. Se mide su reflectancia R₁. Se determina la eficacia del producto ensayado como agente antisuciedad, por medio del porcentaje de eliminación de las manchas,
- 25.

calculado mediante la fórmula :

$$E \text{ en } \% = \frac{R_1 - R}{C - R} \times 100$$

5. Se calcula el valor medio del porcentaje de eliminación de las distintas manchas para cada producto ensayado. Los resultados de estos ensayos se señalan en el cuadro adjunto:

Polímero ensayado	PU ₃		PU ₄
X %	83,5	66,5	50
I	74	74	74
F	73	73	67

10. PU₁ : indica el poliuretano descrito en el ejemplo "i"
X % : indica la cantidad ponderal de TIX-O-SIL 38 incorporada al poliuretano, referida a 100 partes en peso de la mezcla (carga + poliuretano).
15. I : indica el porcentaje medio de eliminación de las distintas manchas, antes de almacenar el polímero
F : indica el mismo porcentaje, después de haberse almacenado el polímero durante 4 semanas a 40°C.

20. El cuadro siguiente pone en evidencia la ventaja del elevado peso molecular de los poliuretanos correspondientes a esta invención, cuando se almacenan. En este cuadro η_r indica la viscosidad relativa de los productos ensayados que son el poliuretano descrito en nuestro ejemplo 3 (PU) y el poliéster descrito en el ejemplo 2 de la patente francesa 1 401 581 (PE).
25.

Polímero ensayado	X %	ν_r	I	F
PE	83,5	1,2	74	66
PU		2,3	74	73
PE	50	1,2	74	59
PU		2,3	74	67

5.

El ejemplo siguiente ilustra las propiedades como agente antisuciedad, de los poliuretanos correspondientes a la invención, cuando se utilizan en una lejía aniónica.

EJEMPLO 8.

10.

Se lavan dos tiras (20 x 115 cm) de tejido poliéster-algodón (67/33) de reflectancia C, en una máquina automática Miele 421 S (programa colores -60°C) en presencia de 5 g/l de la composición detergente que se ha descrito en el ejemplo 7. Se introduce el producto ensayado en

15.

una proporción del 3 % en peso respecto a dicha composición. Se incorporan los productos en forma de una solución acuosa al 5% en peso o bien en forma de polvo. Seguidamente se secan las tiras a la temperatura ambiente y se cortan en cuadrados (12 x 12 cm) sobre los cuales se depositan el aceite de descarga, la suciedad Spangler, concentrado de tomate y rojo para los labios en la proporción de

20.

6 cuadrados para cada clase de mancha. Después se envejecen las manchas colocándolas durante una hora en una estufa a 60°C. Se mide su reflectancia R mediante un aparato

25.

Elrépho con filtro FMY/C para el aceite de descarga y la suciedad Spangler, y con filtro FMX/C para el concentrado de tomate y rojo para los labios.

Seguidamente se colocan los cuadrados con manchas sobre diez paños de algodón limpios, se lavan como antes y se secan. Se mide su reflectancia R_1 . La eficacia del producto ensayado como agente antisuciedad, viene determinada

5. por el porcentaje de eliminación de las manchas y está calculado por la fórmula:

$$E \text{ en } \% = \frac{R_1 - R}{C - R} \times 100$$

10. Se calcula el valor medio del porcentaje de eliminación de las distintas manchas para cada producto ensayado. Se indican los resultados de estos ensayos en el cuadro adjunto:

Polímero ensayado	Testigo	PU ₁	PU ₂	PU ₃	PU ₄	PU ₅	PU
X %	-	50	50	0	50	55,5	66,6
15. E %	45	75	75	74	76	74	73

El intervalo de confianza concedido a este ensayo es del 2 %.

20. Se ha ensayado en este cuadro un poliéster poliuretánico, señalado con PU, que no entra en el campo de esta invención. Este polímero, preparado según el método general descrito en el ejemplo 1, posee las siguientes características:

Composición :

25. Poliéster básico : 22,67 % en peso
 polietilenglicol : 68,02 % en peso
 $M_n = 1500$
 Tolueno-diisocianato : 9,31 % en peso
 (mezcla comercial)

Viscosidad relativa (medida como se ha descrito anteriormente) : 2,63

Se ha preparado el poliéster básico partiendo de 10 moles de ácido adípico por 30 moles de etilenglicol, teniendo estas características :

5.

I : 0,5 mg KOH/g
.A
I : 16,5 mg KOH/g
.OH
Mn : 6590

10. En el ejemplo que sigue se ponen en evidencia las cualidades como agente antisuciedad de los productos correspondientes a esta invención empleados en una lejía no iónica.

EJEMPLO 9.

15. Se llevan a cabo los ensayos en condiciones iguales a las que se han descrito en el ejemplo 8, pero con la siguiente composición detergente no iónica:

- Alcohol que contiene de 10 a 12 carbonos y conteniendo un valor medio de 5 porciones de óxido de etileno 9,4 %
- tripolifosfato sódico 31,4 %
- 20. - ortofosfato sódico 1,1 %
- pirofosfato sódico 7,3 %
- perborato sódico 26,2 %
- sulfato sódico 15,8 %
- disilicato sódico 8,5 %
- 25. - polisiloxano (antiespumante) 0,3 %

Los resultados de estos ensayos están indicados en el cuadro adjunto :

Polímero ensayado	Testigo	PU ₁	PU ₂	PU ₃	PU ₄	
X %	-	60	50	0	50	55,5
E %	45	83	81	80	82	83

5. En el ejemplo siguiente se ponen en evidencia las cualidades como agente de antiirredeposición de los productos correspondientes a esta invención.

EJEMPLO 10

10. Se lavan varios cuadrados (12 x 12 cm) de tejido poliéster-algodón (67/33) en un aparato Lini-Test (ORIGINAL HANAU) durante 20 min. a 60°C con agua dura (33° TH) que contiene 0,75 g/l de la composición detergente clásica que se indica a continuación :

15. - sulfonato de alquilbenceno lineal 8 %
 (alquil que contiene alrededor de 12 carbonos)
- alcohol que contiene 16 a 18 átomos de carbono y posee unas 50 porciones de óxido de etileno 3 %
- jabón natural de sebo 4 %
- tripolifosfato sódico 30 %
20. - ortofosfato sódico 1,5 %
- pirofosfato sódico 12,5 %
- perborato sódico 25 %
- sulfato sódico 10 %
- disilicato sódico 6 %

25. Se introduce en cada recipiente de lavado la suciedad Spangler en la proporción del 5 % respecto al peso de la solución limpiadora. Se ensaya el producto de la invención en la proporción del 3 % en peso, respecto

a la composición detergente en la cual se ha incorporado.

5. Se aprecia la redeposición de la suciedad Spangler sobre el tejido por medio del valor R de la reflectancia del tejido lavado en presencia del producto de la invención. Dicha reflectancia se mide con un aparato Gardner (GARDNER INSTRUMENTS). Indicaremos que el tejido no lavado tiene una reflectancia igual a 85,6.

10. Los resultados obtenidos con cierto número de productos que se han descrito anteriormente, se indican en el cuadro adjunto:

Polímero ensayado	Testigo	PU ₁	PU ₂	PU ₃	PU ₄	
X %	-	50	50	0	50	55,5
R	67	79,2	78,4	82,0	82,4	81

15.

El intervalo de confianza es 1 en las condiciones del ensayo.

20. En el ejemplo que sigue se ponen en evidencia las cualidades de los productos de la invención como agentes anticstáticos.

EJEMPLO 11

25. Se lavan dos tiras (20 x 115 cm) de tejido poliéster (Dacron tipo 54 TEST FABRICS INC.) en una máquina automática Miele 421 S (programa colores - 60°C) en presencia de 5 g/l de la composición detergente descrita en el ejemplo 7. Se introduce el producto ensayado en la proporción de un 3 % en peso respecto a la composición detergente en la cual está incorporado. Se secan las tiras de tejido a la temperatura ambiente y se cortan en

discos de \varnothing 10 cm. Seguidamente, se acondicionan los discos de tejido durante 24 horas en un recinto donde se controlan la temperatura y el grado higrométrico (22°C; 46 % HR). Se carga después el tiempo de semidescarga y de trescuartos de descarga por medio de un electrostatímetro (Creusot-Loire).

10.

Producto ensayado	Testigo	PU ₂
X %	-	50
semidescarga en s.	180	5
3/4 de descarga en s.	1440	20

= . =
REIVINDICACIONES

15.

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones como divisionales de la patente nº 454.016 con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 75/38 233 del 9 Diciembre de 1975.

20.

1. Procedimiento para la preparación de una composición detergente para el lavado de fibras sintéticas, caracterizado porque, en una primera fase se obtiene una emulsión o dispersión, u opcional y ventajosamente, un sólido pulverulento o granulado, fundiendo 60 a 30 partes en peso de un poliuretano lineal e hidrófilo, resultante de la

25.

reacción entre un poliéster básico y un prepolímero con grupos terminales isocianato, e incorporando el fundido 40 a 70 partes en peso de una carga mineral neutra o ligeramente alcalina preferentemente constituida por sílice fuer-

temente disgregada en partículas de 50 a 1000 Å, con una superficie específica entre 50 y 600 m²/g, u opcionalmente verificando la absorción por incorporación de la carga a una dispersión acuosa al 15 a 20 % del polímero y secando y triturando finamente el producto obtenido; el cual, en una segunda fase del proceso, bien al estado de emulsión o dispersión, o ventajosamente en forma sólida se incorpora a un tensioactivo aniónico o no iónico, portador eventualmente de materiales de carga o relleno, en proporción comprendida entre 0,1 y 5% en peso, y de preferencia entre 0,5 y 3% en peso, respecto al producto final durante la etapa ulterior de atomización o granulación del componente tensioactivo.

2. Procedimiento para la preparación de una composición detergente para el lavado de fibras sintéticas

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 DIC. 1977

p.a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO