



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 183**

51 Int. Cl.:

**D06L 1/00** (2006.01)

**C11D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02783848 .1**

86 Fecha de presentación : **04.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1468135**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **20.10.2004**

54

Título: **Método de limpieza en seco de artículos usando dióxido de carbono densificado.**

30

Prioridad: **23.01.2002 EP 02075265**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2008**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2008**

73

Titular/es:  
**Feyecon Development & Implementation B.V.**  
**Rijnkade 17A**  
**1382 GS Weesp, NL**

72

Inventor/es: **Woerlee, Geert Feye;**  
**Van Roosmalen, Maaïke;**  
**Breijer, Alex;**  
**Van Ganswijk, Jan Willem y**  
**Wichhart, Maarten**

74

Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 294 183 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**

Método de limpieza en seco de artículos usando dióxido de carbono densificado.

**5 Campo técnico**

La presente invención proporciona un método para la eliminación de manchas de artículos, especialmente de un tejido, usando dióxido de carbono densificado. De forma más particular, la invención se refiere a un método de limpieza en seco de un artículo que comprende las fases sucesivas de poner en contacto el artículo con una composición de limpieza en seco fluida que contiene dióxido de carbono densificado a una temperatura entre -20 y 60°C y a una presión entre 1 y 100 MPa, para permitir que las manchas se disuelvan y/o se dispersen en la composición de limpieza en seco fluida, y separar el artículo y la composición de limpieza en seco fluida, donde la composición de limpieza en seco fluida contiene un agente tensioactivo.

**15 Antecedentes de la invención**

El dióxido de carbono densificado, particularmente fluido supercrítico, ha sido sugerido como una alternativa a los solventes de halocarbono usados en la limpieza en seco convencional.

El dióxido de carbono densificado proporciona un solvente no tóxico, poco costoso, reciclable y aceptable para el medio ambiente para eliminar las manchas en el proceso de limpieza en seco. El dióxido de carbono supercrítico ha demostrado ser eficaz en la eliminación de manchas no polares tales como el aceite del motor, combinado con un solvente de limpieza viscoso, particularmente aceite mineral o vaselina como se describe en U.S. 5,279,615.

El poder del solvente de dióxido de carbono densificado es bajo con respecto a los solventes líquidos ordinarios y el solvente de dióxido de carbono solo es menos eficaz en manchas hidrofílicas tales como el zumo de uva, café y té y en manchas hidrofóbicas del compuesto tales como lápiz de labios y cera de vela, a menos que se agreguen agentes tensioactivos y modificadores del solvente.

Un sistema de limpieza que combina agentes surfactivos aniónicos o no fónicos particulares con dióxido de carbono fluido supercrítico está descrito en DE-A 39 04 514. Estos agentes aniónicos y no fónicos, tales como sulfatos y sulfonatos de alquilenbenzeno, fenoles de alquilenoxilado y alcoholes etoxilados grasos, fueron particularmente eficaces cuando se combinaron con una cantidad relativamente grande de agua (mayor o igual al 4%).

US 5,676,705 describe un método de limpieza en seco de tejidos que comprende la puesta en contacto del tejido manchado con un sistema de limpieza en seco comprendiendo dióxido de carbono densificado y del 0,001% al 10% en peso de un compuesto de agente tensioactivo que es soluble en el dióxido de carbono densificado. Los ejemplos de la patente estadounidense revela métodos en los que los agentes tensioactivos están considerados completamente disueltos durante la operación de limpieza en seco real. Además estos agentes tensioactivos son líquidos bajo las condiciones de limpieza empleadas en estos métodos.

US 5,858,022 se refiere a un método para limpiar en seco artículos en dióxido de carbono, comprendiendo: la puesta en contacto de un artículo que debe ser limpiado con una composición de limpieza en seco líquida que comprende una mezcla de dióxido de carbono, agua, agente tensioactivo y un cosolvente orgánico; y luego la separación del artículo de la composición de limpieza en seco líquida. Los métodos descritos en los ejemplos utilizan una composición de limpieza en la que los agentes tensioactivos son completamente disueltos durante la operación de limpieza.

US 6,200,352 describe un método de limpieza en seco de artículos tales como tejidos y ropa con la ayuda de una composición de limpieza en seco líquida que comprende una mezcla de dióxido de carbono, un agente tensioactivo y un cosolvente orgánico. El agente tensioactivo preferido es aquel que no contiene un grupo CO<sub>2</sub>-fílico.

Los sistemas de limpieza en seco que usan dióxido de carbono densificado conocidos en la técnica tienen el inconveniente de que, aunque pueden ser usados eficazmente para eliminar ciertos tipos de manchas, estos son incapaces de eliminar eficazmente todos los tipos de manchas incluso las manchas no polares (p. ej. aquellas hechas por un componente no polar orgánico tal como aceite mineral, aceite vegetal, sebo etc.), manchas polares (p. ej. zumo de uva, café y manchas de té), manchas hidrofóbicas compuestas (p. ej. manchas de lápiz de labios y cera de vela) así como de tierras granuladas (p. ej. tierras que contienen componentes sólidos insolubles tales como silicatos, negro carbón etc.).

La presente invención proporciona un método de limpieza en seco mejorado que utiliza dióxido de carbono densificado y un agente tensioactivo especial, dicho método ofrece la ventaja de que puede ser usado para eliminar eficazmente todo tipo de manchas de artículos tales como los tejidos.

**65 Resumen de la invención**

Los inventores han descubierto sorprendentemente que en un método de limpieza en seco de artículos con una composición de dióxido de carbono densificado, el uso de un agente tensioactivo iónico, p. ej. un agente tensioactivo que contiene un residuo de alquilo lipofílico y un residuo de amina, de sulfato, de fosfato y/o de carboxilato conforme a

la reivindicación 1 produce excepcionalmente buenos resultados de limpieza si dicho agente tensioactivo es empleado en una cantidad que exceda su solubilidad máxima en la composición de dióxido de carbono densificado bajo las condiciones empleadas durante la operación de limpieza y siempre que dicho agente tensioactivo esté presente durante la operación de limpieza en forma de partículas sólidas no disueltas. Se encontró de forma imprevista que la presencia resultante de partículas no disueltas de agente tensioactivo iónico permite eliminar eficazmente todo tipo de manchas, es decir, manchas polares, no polares, compuestas y en particular de tierras granuladas.

Aunque los inventores no desean ceñirse a la teoría se cree que los resultados excepcionalmente buenos obtenidos con el presente método se deben en parte a la capacidad de las partículas de agente tensioactivo iónico para manifestar y retener una carga de superficie electroestática durante la operación de lavado, lo que permite que estas partículas capturen y enlacen partículas de tierra hasta que los agregados resultantes sean eliminados del artículo limpiado junto con la composición de dióxido de carbono densificado. Por lo tanto, la presencia de una cantidad significativa de partículas de agente tensioactivo iónico no disuelto refuerza el efecto del detergente de dióxido de carbono densificado y el agente tensioactivo iónico disuelto.

### Descripción detallada de la invención

Por consiguiente la presente invención se refiere a un método de limpieza en seco de un artículo que comprende las fases sucesivas de:

- a) poner en contacto el artículo con una composición de limpieza en seco fluida que contiene dióxido de carbono densificado a una temperatura entre -20 y 60°C y una presión entre 1 y 100 MPa, para permitir que se disuelvan y/o dispersen las manchas en la composición de limpieza en seco fluida y
- b) separar el artículo y la composición de limpieza en seco fluida;

donde la composición de limpieza en seco de fluido comprende un agente tensioactivo fónico en una concentración de entre el 0,01 y el 15% en peso de dióxido de carbono y donde durante la fase a) al menos el 10%, preferiblemente al menos el 30% de dicho agente tensioactivo fónico está presente en una forma sólida no disuelta.

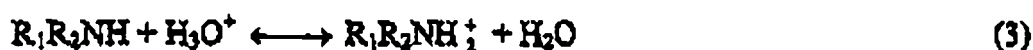
El término "tensioactivo iónico" como se utiliza en este caso se refiere a agentes tensioactivos que están sea cargados positivamente (agentes tensioactivos catiónicos), sea cargados negativamente (agentes tensioactivos aniónicos) o zwitteriones en las condiciones aplicadas en la fase a) y de acuerdo con la fórmula de la reivindicación 1.

El término "limpieza" como se utiliza en este caso se refiere a cualquier eliminación de tierra, suciedad, mugre, u otro material indeseado, sea parcial o completamente. El método presente puede ser usado para limpiar manchas no polares, manchas polares, manchas hidrofóbicas compuestas y tierras granuladas. Ejemplos de artículos que pueden ser idóneamente limpiados por el método de la invención incluyen tejidos tales como tejidos tejidos y sin tejer formados por materiales tales como algodón, lana, seda, cuero, rayón, poliéster, acetato, fibra de vidrio, pieles, etc. Estos tejidos pueden haber sido formados en unidades tales como ropa, guantes de trabajo, trapos, productos de cuero (p. ej. maletas y maletines), etc. El presente método puede ser usado también para limpiar artículos sin tejer tales como dispositivos semiconductores, micro electromecánicos, opto electrónicos, de fibras ópticas y piezas metálicas mecanizadas o fabricadas.

Durante la operación de limpieza el agente tensioactivo no disuelto está presente en una forma sólida, especialmente en forma de partículas sólidas. Se observa que el presente método también comprende el uso de agentes tensioactivos que son líquidos a la temperatura ambiente y presión atmosférica, pero los cuales forman partículas sólidas antes de y/o durante la fase a) p. ej. como resultado de una interacción química o física con otros componentes presentes en la composición de limpieza. Por ejemplo, los agentes tensioactivos de amina líquidos pueden ser empleados de manera adecuada en el presente proceso puesto que forman partículas sólidas durante la operación de limpieza, probablemente como resultado de la reacción con dióxido de carbono, dando como resultado la formación de un carbamato sólido.

Ejemplos de reacciones que pueden ocurrir entre agentes tensioactivos de amina, dióxido de carbono y otros componentes de la composición de limpieza en seco fluida antes de y/o durante la fase a) y que podrían llevar a la formación de productos reactivos que se precipitarán como partículas sólidas incluyen:

Protonación de las aminas según las reacciones siguientes [1-3]:



donde  $\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$  es una amina primaria o secundaria.

Las aminas primarias y secundarias pueden también reaccionar con dióxido de carbono para formar un zwitterión [5]:



Este zwitterión se halla en el área isoelectrónico. Sobre el área isoelectrónico, el zwitterión puede ser desprotonado por una base [6-8]:



Debajo del área isoelectrónico del zwitterión, el zwitterión puede ser protonado según la reacción siguiente [9]:



Para proporcionar el tiempo suficiente para permitir que las manchas se disuelvan y/o se dispersen en el fluido de limpieza en seco se prefiere que la duración de la fase a) exceda 1 minuto, más preferiblemente 2 minutos, y más preferiblemente 5 minutos.

En otra forma de realización preferida  $\text{R}_1$  es un  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{22}$  alquilo sustituido o insustituido, lineal o ramificado, opcionalmente heterogéneo, preferiblemente  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$  alquilo o son un  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{22}$  alqueno sustituido o insustituido, lineal o ramificado, opcionalmente heterogéneo, preferiblemente  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$  alqueno. Más preferiblemente,  $\text{R}_1$  es un  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{22}$  alquilo insustituido, lineal o ramificado, preferiblemente  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$  alquilo o son un  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{22}$  alqueno insustituido, lineal o ramificado, preferiblemente  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$  alqueno.

En el caso de que  $\text{R}_2$  o  $\text{R}_2'$  represente  $\text{R}_a(\text{X})$  se prefiere que el radical X sea sustituido en el átomo de carbono terminal, es decir el átomo de carbono más alejado de Y o Z. De forma similar, en el caso de que  $\text{R}_2$  o  $\text{R}_2'$  represente  $\text{R}_a(\text{X})_2$  se prefiere que ambos radicales X sean sustituidos en el átomo de carbono terminal. En una forma de realización aún más preferida en la fórmula  $\text{R}_a(\text{X})_2$  una X representa  $\text{NH}_2$  o  $\text{NH}_3^+$  y la otra X representa  $\text{COOM}_1$  o  $\text{COO}^-$ .

En otra forma de realización otro  $\text{R}_a$  preferido es un  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{22}$  alquilo sustituido o insustituido, lineal o ramificado, opcionalmente heterogéneo, preferiblemente  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$  alquilo o son un  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{22}$  alqueno sustituido o insustituido, lineal o ramificado, opcionalmente heterogéneo, preferiblemente  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$  alqueno. Más preferiblemente,  $\text{R}_a$  es un  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{22}$  alquilo insustituido, lineal o ramificado, preferiblemente  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$  alquilo o son un  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{22}$  alqueno insustituido, lineal o ramificado, preferiblemente  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$  alqueno. Las composiciones de limpieza en seco líquidas útiles para llevar a cabo la presente invención normalmente incluyen algo de agua. La fuente de agua no es fundamental en todas las aplicaciones. Se puede añadir agua a la composición de limpieza en seco antes de que los artículos que deben ser limpiados sean depositados en la misma, puede ser añadida durante la operación de limpieza o puede ser agua contenida por o previamente añadida a las prendas, etc.

En una forma de realización de la invención, se puede obtener mejor limpieza granulada en ausencia de agua añadida a la composición de limpieza en seco. Hay agua intrínsecamente presente en o en las prendas o artículos que deben ser limpiados puesto que estos son colocados en el recipiente de limpieza. La presencia de una cantidad determinada de agua en un tejido resultará en cierto hinchamiento del tejido lo que se considera que hace que el tejido sea accesible más fácilmente para la composición de limpieza en seco. La accesibilidad mejorada facilita la eliminación de manchas (particularmente manchas de aceite y de grasa) que han penetrado en el interior del tejido.

Según una forma de realización preferida del presente método, la composición de limpieza en seco fluida contiene menos del 10% peso de agua. Más preferiblemente la composición contiene menos del 6% peso de agua. Incluso más preferiblemente el contenido de agua de la composición de limpieza en seco es de entre el 0,0001 y el 5% peso, más preferiblemente el contenido de agua está en la gama del 0,03-5 peso %. Aquí el contenido de agua se refiere al contenido de agua total de la composición, es decir el agua que se puede originar de distintas fuentes (p. ej. el artículo) como se ha descrito anteriormente.

En una forma de realización preferida del presente método además de dióxido de carbono uno o más cosolventes son empleados en la mezcla de limpieza en seco fluida. Ejemplos adecuados de cosolventes de este tipo incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y ésteres y éteres de los mismos, particularmente mono y diésteres y éteres (p. ej., EXXON ISOPAR L, ISOPAR M, ISOPAR V, EXXON EXXSOL, EXXON DF 2000, CONDEA VISTA LPA-170N, CONDEA VISTA LPA-210, ciclohexanona, y succinato de dimetilo), carbonatos de alquilo y de dial-

## ES 2 294 183 T3

quilo (p. ej., carbonato de dimetilo, carbonato de dibutilo, dicarbonato de di-t-butilo, carbonato de etileno, y carbonato de propileno), alquilenglicoles y polialquilenglicoles, y éteres y ésteres de los mismos (p. ej., éter n-butílico de etilenglicol, éteres n-butílicos de dietilenglicol, éter metílico de propilenglicol, éter metílico de dipropilenglicol, éter metílico de tripropilenglicol, y acetato de éter metílico de dipropilenglicol), lactonas (p. ej., (gamma)butirolactona, (epsilon)caprolactona, y (delta) dodecanolactona), alcoholes y dioles (2-metoxi-2-propanol; 1-octanol; 2-etil hexanol, ciclopentanol; 1,3 -propanodiol; 2,3-butanodiol; 2-metil-2,4-pentanodiol) y polidimetilsiloxanos (p. ej., decametiltetrasiloxano, decametilpentasiloxano, y hexametildisiloxano), etc. cosolventes particularmente adecuados incluyen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcoholes (p. ej., metanol, etanol, isopropanol, n-propanol), C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> dioles, metano, etano, propano, butano, n-pentano, n-hexano, ciclohexano, n-heptano, etileno, propileno, benceno, tolueno, p-xileno, dióxido de azufre, clorotri-fluorometano, triclorofluorometano, perfluoropropano, clorodifluorometano, hexafluoruro de azufre y óxido nitroso. El cosolvente preferido es un C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcohol o diol. Más preferiblemente el cosolvente es un C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alcohol. Más preferiblemente el cosolvente es un C<sub>4</sub>-C<sub>4</sub> alcohol.

Los cosolventes mencionados son ventajosamente empleados en una cantidad de al menos el 0,1% en peso de la composición de limpieza en seco, más preferiblemente en una cantidad del 0,1-10% en peso.

Como será evidente para los expertos en la técnica, numerosos ingredientes adicionales pueden ser incluidos en la presente composición de limpieza en seco fluida, incluyendo detergentes, blanqueadores, suavizantes, encolado, almidones, enzimas, peróxido de hidrógeno o una fuente de peróxido de hidrógeno, fragancias, etc.

El presente método es realizado de manera adecuada alrededor de la temperatura ambiente. Por lo tanto, en una forma de realización preferida el método comprende la puesta en contacto del artículo con la composición de limpieza en seco fluida a una temperatura entre 0 y 30°C. De forma similar, en una forma de realización preferida la fase a) comprende la puesta en contacto del artículo con la composición de limpieza en seco fluida a una presión entre 2 y 25 MPa.

En la práctica, en una forma de realización preferida de la invención, el artículo que debe ser limpiado y la composición de limpieza en seco fluida son combinadas en un tambor cerrado. La composición de limpieza en seco líquida es preferiblemente proporcionada en una cantidad tal que el tambor cerrado contenga tanto una fase líquida como una fase de vapor (es decir, de tal modo que el tambor no esté completamente llenado con el artículo y la composición líquida). El artículo es luego agitado en el tambor, preferiblemente de tal modo que el artículo entre en contacto con la composición de limpieza en seco líquida y la fase de vapor, realizándose la agitación durante un tiempo suficiente para limpiar el artículo. El artículo limpiado puede posteriormente ser eliminado del tambor.

El artículo puede opcionalmente ser enjuagado (por ejemplo, eliminando la composición del tambor, añadiendo una solución de enjuague tal como dióxido de carbono líquido (con o sin ingredientes adicionales tales como agua, cosolvente, etc.) al tambor, agitando el artículo en la solución de enjuague, eliminando la solución de enjuague, y repitiendo según se desee), después de la fase de agitación y antes de que se elimine del tambor. Las composiciones de limpieza en seco y las soluciones de enjuague pueden ser eliminadas por cualquiera de los medios adecuados, incluyendo tanto el drenaje como la ventilación.

En una forma de realización particularmente preferida de la invención, el presente método comprende una fase de aclarado donde la composición de limpieza en seco original es sustituida por una composición que contiene dióxido de carbono densificado, y opcionalmente otros componentes, pero ningún agente tensioactivo iónico sin disolver. Esta composición puede ser usada ventajosamente para eliminar cualquier agente tensioactivo restante sin disolver. La operación de aclarado con dióxido de carbono densificado puede ser repetida varias veces de manera adecuada. Preferiblemente el dióxido de carbono densificado usado en la operación de aclarado contiene un cosolvente tal y como se ha definido anteriormente en la presente y/o agua, como tal un cosolvente puede facilitar la disolución del agente tensioactivo iónico sin disolver y el agua puede incrementar la eliminación de tierras no granuladas.

Cualquier aparato de limpieza adecuado puede ser empleado, incluso aparatos de tambor horizontal y de tambor vertical. Cuando el tambor es un tambor horizontal, la fase de agitación se realiza simplemente por rotación del tambor. Cuando el tambor es un tambor vertical normalmente tiene un agitador situado en el mismo, y la fase de agitación se realiza moviendo, (p. ej., girando, u oscilando) el agitador dentro del tambor. Una fase de vapor puede ser proporcionada impartiendo esfuerzos de cizalla suficientes dentro del tambor para producir una cavitación en la composición de limpieza en seco líquida.

Finalmente, en una forma de realización alternativa de la invención, la agitación puede ser impartida mediante agitación de chorro como se describe en la patente estadounidense N°. 5,467,492 de Chao *et al.* Como se ha observado arriba, la composición de limpieza en seco fluida, es preferiblemente una composición de temperatura ambiente, y la fase de agitación es preferiblemente realizada a temperatura ambiente, sin la necesidad de asociar un elemento de calentamiento con el aparato de limpieza.

La invención es posteriormente ilustrada mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Ejemplo 1

5 El experimento se realiza en un recipiente de 25 litros con un tambor giratorio de 10 litros. El recipiente tiene dos cristales de observación para controlar el comportamiento del fluido. Durante el ciclo de limpieza y de aclarado el tambor giratorio gira alternativamente en el sentido de las agujas del reloj durante 30 segundos y en el sentido contrario al de las agujas del reloj durante 30 segundos ambos a una velocidad de 75 ciclos por minuto. El fluido de limpieza en seco es circulado por el recipiente usando una bomba centrífuga. El tubo desde el recipiente hasta la bomba contiene un filtro, mientras que el tubo de la bomba hacia el recipiente contiene un intercambiador térmico para controlar la temperatura de todo el sistema. El equipamiento contiene un medidor del flujo másico, un indicador de la temperatura y un indicador de la presión.

15 Durante el ciclo de limpieza el tambor giratorio es llenado con diez tejidos de prueba pequeños premanchados. Estos tejidos de prueba manchados son:

	MANCHA	TEJIDO	
20	1	sebo y negro carbón	lana
	2	sebo y negro carbón	poliéster
25	3	yema de huevo	lana
	4	yema de huevo	poliéster
30	5	grasa de manteca con colorante	algodón
	6	grasa de manteca con colorante	mezcla de poliéster/algodón
	7	aceite vegetal con clorofila	algodón
35	8	aceite vegetal con clorofila	mezcla de poliéster/algodón
	9	arcilla	lana
40	10	arcilla	poliéster

45 Los tejidos de prueba fueron fijados a una carga complementaria de 400 gramos de tejidos de algodón blanco. Los tejidos de prueba manchados fueron analizados antes y después del ciclo de limpieza para determinar el cambio de la coloración de los tejidos. Los valores fueron expresados en valores Lab. La diferencia de color absoluto entre dos muestras en el espacio Lab se expresa como:

$$50 \quad \Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} ,$$

55 Para examinar la eficacia de la limpieza, tanto los tejidos limpiados como los manchados son comparados con el tejido original no manchado, conduciendo a las diferencias de color absolutas  $\Delta E_{\text{manchado-no ensuciado}}$  y  $\Delta E_{\text{limpiado-no ensuciado}}$ . El índice de rendimiento de limpieza de un experimento se expresa como:

$$60 \quad CPI_{Lab} = \left( 1 - \frac{\Delta E_{\text{limpiado-no ensuciado}}}{\Delta E_{\text{manchado-no ensuciado}}} \right) \times 100\%$$

65 Cuando el tejido está el valor  $CPI_{lab}$  es 100%, cuando la limpieza no tiene efecto el valor es 0%.

## ES 2 294 183 T3

La limpieza es comenzada rellenando el recipiente a las condiciones ambientes con la carga complementaria y los tejidos de prueba manchados unidos. Posteriormente un fluido de limpieza comprendiendo 250 gramos de isopropanol; 25 gramos de agua y 39 gramos de dodecilamina disuelta, fueron añadidos a la carga de tejidos. El recipiente fue cerrado y presurizado con 6 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El sistema alcanzó una presión de 48 baras y una temperatura de 12°C. A través de los cristales de observación se observó que se había formado una gran cantidad de partículas pequeñas. Las partículas fueron recogidas y analizadas. Se descubrió que el material en las partículas presentó un punto de fusión que fue aproximadamente 20°C superior al punto de fusión de la dodecilamina.

El tambor giratorio fue accionado y el tejido es limpiado durante 30 minutos. Después de la limpieza el recipiente fue enjuagado con 12 kg de dióxido de carbono fresco del recipiente de almacenamiento durante 10 minutos, mientras que se mantenía el sistema a 48 baras. Posteriormente el recipiente fue despresurizado tras lo cual se abrió, los tejidos limpiados fueron retirados y las diferencias de color fueron medidas. Los valores  $CPI_{lab}$  obtenidos están mostrados en la tabla más abajo.

### Ejemplo 2

El ejemplo 1 fue repetido con la excepción de que el fluido de limpieza estuvo compuesto por 250 gramos de isopropanol; 25 gramos de agua y 40 gramos de dioctilamina. El recipiente fue cerrado y presurizado con 6 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El sistema alcanzó una presión de 48 baras y una temperatura de 12°C. A través de los cristales de observación se observó que se había formado una gran cantidad de partículas pequeñas. Después de la limpieza, el recipiente fue enjuagado y despresurizado como se describe en el ejemplo 1. Los valores  $CPI_{lab}$  encontrados para cada uno de los tejidos de la prueba están mostrados en la tabla abajo.

### Ejemplo 3

El ejemplo 1 fue repetido con la excepción de que esta vez se pusieron 50 gramos de estearato de sodio sólido y 25 gramos de agua en el recipiente de limpieza. El recipiente fue cerrado y presurizado con 4 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El sistema alcanzó una presión de 46 baras y una temperatura de 10°C. A través del cristal de observación se observó que una gran cantidad de estearato de sodio no se disolvió en el dióxido de carbono. Después de la limpieza, el recipiente fue enjuagado y despresurizado como se describe en el ejemplo 1. Los valores  $CPI_{lab}$  encontrados para cada uno de los tejidos de la prueba están mostrados en la tabla más abajo.

### Ejemplo 4

El ejemplo 1 fue repetido con la excepción que esta vez 10 gramos de dodecil sulfato de sodio sólido y 25 gramos de agua fueron puestos en el recipiente de limpieza. El recipiente fue cerrado y presurizado con 6 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El sistema alcanzó una presión de 46 baras y una temperatura de 11°C. A través del cristal de observación se observó que una gran cantidad de dodecil sulfato de sodio no se disolvió en el dióxido de carbono. Después de la limpieza, el recipiente fue enjuagado y despresurizado como se describe en el ejemplo 1. Los valores  $CPI_{lab}$  encontrados para cada uno de los tejidos de la prueba están mostrados en la tabla más abajo.

### Ejemplo 5

(Ejemplo de referencia, no según la invención)

El ejemplo 1 fue repetido con la excepción de que el fluido de limpieza estuvo compuesto por 250 gramos de isopropanol; 25 gramos de agua y 1 gramo de tribenzilamina. El recipiente fue cerrado y presurizado con 6 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El sistema alcanzó una presión de 45 baras y una temperatura de 10°C. A través del cristal de observación se observó que se había formado una gran cantidad de partículas pequeñas. Después de la limpieza, el recipiente fue enjuagado y despresurizado como se describe en el ejemplo 1. Los valores  $CPI_{lab}$  encontrados para cada uno de los tejidos de la prueba están mostrados en la tabla más abajo.

### Ejemplo 6

El ejemplo 1 fue repetido con la excepción de que el fluido de limpieza estuvo compuesto por 255 gramos de isopropanol; 25 gramos de agua y 1 gramo de octadecilamina. El recipiente fue cerrado y presurizado con 6 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El sistema alcanzó una presión de 48 baras y una temperatura de 12°C. A través del cristal de observación se observó que se habían formado partículas pequeñas. Después de la limpieza, el recipiente fue enjuagado y despresurizado como se describe en el ejemplo 1. Los valores  $CPI_{lab}$  encontrados para cada uno de los tejidos de la prueba están mostrados en la tabla más abajo.

## ES 2 294 183 T3

### Ejemplo 7

El ejemplo 6 fue repetido con la excepción de que el fluido de limpieza estuvo compuesto por 251 gramos de isopropanol; 25 gramos de agua y 5 gramos de octadecilamina. El recipiente fue cerrado y presurizado con 6 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El sistema alcanzó una presión de 46 baras y una temperatura de 11°C. A través del cristal de observación se observó que se habían formado partículas pequeñas. Después de la limpieza, el recipiente fue enjuagado y despresurizado como se describe en el ejemplo 1. Los valores CPI<sub>lab</sub> encontrados para cada uno de los tejidos de la prueba están mostrados en la tabla más abajo.

### Ejemplo 8

El ejemplo 6 fue repetido con la excepción de que el fluido de limpieza estuvo compuesto por 250 gramos de isopropanol; 25 gramos de agua y 10 gramos de octadecilamina. El recipiente fue cerrado y presurizado con 6 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El sistema alcanzó una presión de 48 baras y una temperatura de 12°C. A través del cristal de observación se observó que se había formado una cantidad sustancial de partículas pequeñas. Después de la limpieza, el recipiente fue enjuagado y despresurizado como se describe en el ejemplo 1. Los valores CPI<sub>lab</sub> encontrados para cada uno de los tejidos de la prueba están mostrados en la tabla más abajo.

### Ejemplo 9

El ejemplo 6 fue repetido con la excepción de que el fluido de limpieza estuvo compuesto por 250 gramos de isopropanol; 30 gramos de agua y 40 gramos de octadecilamina. El recipiente fue cerrado y presurizado con 6 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El sistema alcanzó una presión de 46 baras y una temperatura de 11°C. A través del cristal de observación se observó que se había formado una gran cantidad de partículas pequeñas. Después de la limpieza, el recipiente fue enjuagado y despresurizado como se describe en el ejemplo 1. Los valores CPI<sub>lab</sub> encontrados para cada uno de los tejidos de la prueba están mostrados en la tabla más abajo.

### Ejemplo 10

El ejemplo 1 fue repetido con la excepción de que el fluido de limpieza estuvo compuesto por 250 gramos de isopropanol y 10 gramos de N-Lauroil-L-lisina. El recipiente fue cerrado y presurizado con 6 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El sistema alcanzó una presión de 57 baras y una temperatura de 20°C. A través del cristal de observación se observó que se había formado una gran cantidad de partículas pequeñas. Después de la limpieza, el recipiente fue enjuagado y despresurizado como se describe en el ejemplo 1. Los valores CPI<sub>lab</sub> encontrados para cada uno de los tejidos de la prueba están mostrados en la tabla más abajo.

### Ejemplo 11

El ejemplo 1 fue repetido con la excepción de que el fluido de limpieza estuvo compuesto por 250 gramos de isopropanol y 5 gramos de N-Lauroil-L-lisina. El recipiente fue cerrado y presurizado con 6 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El sistema alcanzó una presión de 52 baras y una temperatura de 16°C. A través del cristal de observación se observó que se había formado una gran cantidad de partículas pequeñas. Después de la limpieza, el recipiente fue enjuagado con dióxido de carbono puro y despresurizado como se describe en el ejemplo 1. Posteriormente un fluido de aclarado comprendiendo 250 gramos de isopropanol y 25 gramos de agua fue añadido a la carga de tejidos. El recipiente fue cerrado y presurizado con 6 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El tambor giratorio fue accionado y el tejido fue enjuagado durante 30 minutos. Después de esta fase de aclarado, el recipiente fue enjuagado otra vez con dióxido de carbono puro y despresurizado como se describe en el ejemplo 1.

### Ejemplo comparativo A

El ejemplo 1 fue repetido con la excepción de que no se introdujo ningún líquido de limpieza en el recipiente. El recipiente fue cerrado y presionado con 12 kg de dióxido de carbono líquido de un tanque de almacenamiento. El sistema alcanzó una presión de 45 baras y una temperatura de 10°C. Después de la limpieza, el recipiente fue enjuagado y despresurizado como se describe en el ejemplo 1. Los valores CPI<sub>lab</sub> encontrados para cada uno de los tejidos de la prueba están mostrados en la tabla más abajo.

## ES 2 294 183 T3

El rendimiento de limpieza (expresado como valores  $CPI_{tab}$ ) conseguido en cada uno de los ciclos de limpieza descritos en los ejemplos mencionados está resumido en la siguiente tabla:

	EJEMPLOS												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	A	
5	Sebo en lana	74	76	63	58	44	55	57	79	89	71	72	30
10	Sebo en poliéster	46	44	44	40	23	36	42	48	58	49	56	21
15	Yema de huevo en lana	64	62	46	47	56	60	60	62	64	44	56	41
20	Yema de huevo en poliéster	50	55	40	38	49	51	48	49	53	40	39	37
25	Grasa de manteca en algodón	80	90	72	62	88	84	86	86	84	75	91	65
30	Grasa de manteca en mezcla de tejidos	87	93	83	76	92	89	89	90	87	83	94	80
35	Aceite vegetal en algodón	57	67	41	27	64	55	51	61	65	49	54	16
40	Aceite vegetal en mezcla de tejidos	20	20	27	19	26	22	15	24	23	22	20	6
45	Arcilla en lana	68	62	52	66	32	43	35	44	47	71	83	13
50	Arcilla en poliéster	12	11	27	39	2	13	9	2	12	16	17	1

Los resultados anteriores muestran que la adición de un agente tensioactivo fónico mejora espectacularmente el rendimiento de limpieza. Los ejemplos 1, 2, 3, 4, 9, 10 y 11 ilustran que los beneficios de la presente invención pueden ser obtenidos con diferentes tipos de agentes tensioactivos fónicos, aunque el rendimiento de limpieza mejorado puede manifestarse de diferentes maneras. Los resultados también indican que las aminas son particularmente eficaces. Los ejemplos 6, 7, 8 y 9 indican que un aumento de la concentración del agente tensioactivo aumenta el rendimiento de limpieza del ciclo de lavado. Este es un resultado sorprendente puesto que la cantidad aplicada de agente tensioactivo disuelto es la misma en todas estas muestras. Todos los ejemplos indican que especialmente la eliminación de tierras granuladas es mejorada espectacularmente.

### Referencias citadas en la descripción

*Esta lista de referencias citada por el solicitante ha sido recopilada únicamente para la conveniencia lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tenido bastante cuidado al redactar las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EOP renuncia a toda responsabilidad en este sentido.*

### Patentes citadas en la descripción

US 5279615 A [0003]

DE 3904514 A [0005]

US 5676705 A [0006]

US 5858022 A [0007]

US 6200352 B [0008]

US 5467492 A [0032]

# ES 2 294 183 T3

## REIVINDICACIONES

1. Método de limpieza en seco de un artículo, especialmente tejido, que comprende las fases sucesivas de:

5 a) poner en contacto el artículo con una composición de limpieza en seco fluida que contiene dióxido de carbono densificado a una temperatura entre  $-20$  y  $60^{\circ}\text{C}$  y una presión entre 1 y 100 MPa, para permitir que las manchas se disuelvan y/o se dispersen en la composición de limpieza en seco fluida y

10 b) separar el artículo y la composición de limpieza en seco fluida;

15 donde la composición de limpieza en seco fluida comprende agente tensioactivo fónico en una concentración de entre el 0,01 y el 15% en peso de dióxido de carbono y donde durante la fase a) al menos el 10%, preferiblemente al menos el 30% de dicho agente tensioactivo iónico está presente en una forma sólida no disuelta; dicho agente tensioactivo fónico estando representado por la fórmula  $R_1X$ ,  $XR_1X$  o  $R_2YR_2$ ; donde:

20  $R_1$  es un  $C_1$ - $C_{22}$  alquilo sustituido o insustituido, lineal o ramificado opcionalmente heterogéneo; un  $C_3$ - $C_{16}$  cicloalquilo sustituido o insustituido opcionalmente heterogéneo; un  $C_1$ - $C_{22}$  alqueno sustituido o insustituido, lineal o ramificado, opcionalmente heterogéneo; o un arilo sustituido o insustituido, opcionalmente heterogéneo;

25  $R_2$  y  $R_2$ , independientemente son  $R_1$ ,  $X$ ,  $R_a$  X o  $R_a(X)_2$ ;

30  $R_a$  es un  $C_1$ - $C_{22}$  alquilo sustituido o insustituido, lineal o ramificado, opcionalmente heterogéneo; un  $C_3$ - $C_{16}$  cicloalquilo sustituido o insustituido, opcionalmente heterogéneo; un  $C_1$ - $C_{22}$  alqueno sustituido o insustituido, lineal o ramificado, opcionalmente heterogéneo; o un arilo sustituido o insustituido, opcionalmente heterogéneo; y donde

35  $X$  es  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{COOM}_1$ ,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{OP}(\text{O})(\text{OM}_1)(\text{OM}_2)$ ,  $\text{OS}(\text{O})_2(\text{OM}_1)$ ;

40  $Y$  es  $\text{NH}$ ; y

45  $M_1$  y  $M_2$  independientemente representan sodio, potasio, amonio o hidrógeno.

2. Método según la reivindicación 1, donde la duración de la fase a) excede 1 minuto, preferiblemente 2 minutos.

35 3. Método según la reivindicación 1 o 2, donde el método comprende una fase de aclarado donde la composición de limpieza en seco fluida es sustituida por una composición de aclarado que contiene dióxido de carbono densificado, pero ningún agente tensioactivo fónico sin disolver.

40 4. Método según la reivindicación 3, donde la composición de aclarado contiene cosolvente y/o agua.

45 5. Método según la reivindicación 1 donde  $X$  es  $\text{NH}_2$  y/o  $\text{COOM}_1$  y  $Y$  es  $\text{NH}$ .

50 6. Método según la reivindicación 1, donde  $R_1$  y  $R_a$  independientemente son un  $C_3$ - $C_{22}$  alquilo sustituido o insustituido, lineal o ramificado, opcionalmente heterogéneo o son un  $C_3$ - $C_{22}$  alqueno sustituido o insustituido, lineal o ramificado, opcionalmente heterogéneo.

55 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde la composición de limpieza en seco fluida contiene entre el 0,0001 y el 5% peso de agua.

60 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde la composición de limpieza en seco fluida contiene un cosolvente seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, y ésteres y éteres de los mismos, carbonatos de alquilo y dialquilo, alquilenglicoles y polialquilenglicoles, y éteres y ésteres de los mismos, lactonas, alcoholes y dioles, polidimetilsiloxanos y combinaciones de los mismos.

65 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde la fase a) comprende la puesta en contacto del artículo con la composición de limpieza en seco fluida a una temperatura entre 0 y  $30^{\circ}\text{C}$ .

70 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, donde la fase a) comprende la puesta en contacto del artículo con la composición de limpieza en seco fluida a una presión entre 2 y 25 MPa.