(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 291 653**

(51) Int. Cl.:
D06L 1/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **03738287 .6**
(86) Fecha de presentación : **24.06.2003**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1518017**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2005**

(54) Título: **Limpieza de materiales textiles.**

(30) Prioridad: **24.06.2002 WO PCT/GB02/02846**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

(73) Titular/es: **CRODA INTERNATIONAL plc.**
Cowick Hall Snaith
Goole East Yorkshire DN14 9AA, GB

(72) Inventor/es: **Motson, Harold, Russell;**
Irvine, Derek, John y
Blease, Trevor, Graham

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Limpieza de materiales textiles.

Esta invención se refiere a la limpieza de productos y materiales textiles incluyendo prendas de vestir usando dióxido de carbono líquido (CO_2) y aditivos de limpieza. La limpieza en seco de prendas de vestir usando dióxido de carbono fluido, o bien como líquido o bien como fluido supercrítico, se conoce a partir de muchas patentes. Una primera sugerencia está en el documento US 4012194 (Maffei) que enseña el uso simplemente de dióxido de carbono líquido como un sustituto para los disolventes halocarbonados, por ejemplo percloroetileno (perc), usado en la limpieza en seco convencional. Las últimas patentes desarrollan enfoques usando materiales detergentes, incluyendo las patentes estadounidenses US 5676705, US 5683473, US 5683977, US 6131421, US 6148644 y US 6299652 cedidas a Unilever y sus equivalentes, que se refieren al uso de detergentes definidos a base de diversas clases de polímeros y una serie de casos, incluyendo las patentes estadounidenses 5858022, 6200352, 6280481, 6297206, 6269507 y la solicitud publicada estadounidense 200106053 A, cedidas a MiCell y sus equivalentes. Además, el documento US 5279615 cedido a Chlorox Co usa adyuvantes de limpieza orgánicos no polares, especialmente alcanos, en CO_2 densificado, particularmente supercrítico. Esta invención se basa en un medio de limpieza en seco de CO_2 líquido que incluye ésteres de ácidos multicarboxílicos como aditivos de limpieza, que mejoran el rendimiento de limpieza del CO_2 líquido y proporcionan características de manejo mejoradas en comparación con el uso de detergentes disponibles para su uso con CO_2 líquido. Por consiguiente, la invención proporciona un medio de limpieza en seco a base de CO_2 líquido y que incluye desde el 0,01 hasta el 5% en peso del medio de limpieza de un aditivo de limpieza que es al menos un éster de hidrocarbilo de C_6 a C_{24} de un ácido multicarboxílico. La invención incluye un método de limpieza en seco que incluye poner en contacto material textil, particularmente prendas de vestir, con un medio de limpieza en seco a base de CO_2 líquido y que incluye desde el 0,01 hasta el 5% en peso del medio de limpieza de un aditivo de limpieza que es al menos un éster de hidrocarbilo de C_6 a C_{24} de un ácido multicarboxílico. Los medios de limpieza de y usados en esta invención están libres de tensioactivos de manera deseable y libres de micelas de manera deseable. En la presente invención, con la descripción de los compuestos como "ácidos multicarboxílicos" se quiere decir que son ácidos carboxílicos que tienen 2 o más grupos de ácido carboxílico. Además, con la descripción de los medios de limpieza como "libres de tensioactivos" se quiere decir que no incluyen materiales anfifílicos surfactantes que ayudan a eliminar la suciedad de los materiales textiles y con la descripción de los medios de limpieza como "libres de micelas" se quiere decir que el medio de limpieza no contiene micelas de los aditivos de limpieza. Los ésteres del aditivo de limpieza usados en esta invención son de manera deseable de fórmula (I):

$$R^1(CO_2R^2)_n \qquad (I)$$

en la que

R^1 es el resto de un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} del que se han eliminado n átomos de carbono; y cada R^2 es independientemente un grupo hidrocarbilo de C_6 a C_{24}, particularmente alquilo o alquenilo; y

n es desde 2 hasta 5.

Los compuestos de fórmula (I) son ésteres de un ácido multicarboxílico y un alcohol particularmente un alcohol monohidroxilado. Los ejemplos de compuestos de fórmula (I) incluyen diésteres de ácidos dicarboxílicos tales como ácidos succínico, glutárico y particularmente adípico. El número de grupos éster carboxílico en las moléculas puede ser desde 2 hasta 6, pero de manera deseable es 2 porque tales materiales están disponibles comercialmente. Así, el grupo R^1 es de manera deseable $-(CH_2)_m-$, en el que m = de 2 a 6, particularmente de 2 a 4, especialmente 4 (el ácido dicarboxílico correspondiente es el ácido adípico). En esta invención, los grupos hidrocarbilo R^2 son cada uno independientemente un grupo de C_6 a C_{24}, es decir, de cadena relativamente larga, particularmente alquilo o alquenilo. En particular, R^2 es un grupo alquilo o alquenilo de C_8 a C_{20}, más particularmente de C_{10} a C_{20}, especialmente de C_{12} a C_{18}. Los grupos R^2 pueden tener cadenas lineales o ramificadas, aunque son deseables generalmente los materiales de cadena ramificada. Los compuestos de fórmula (I) pueden incluir grupos R^2 mixtos que tienen longitudes de cadena diferentes y/o los agentes de limpieza pueden incluir una mezcla de compuestos de fórmula (I) que tienen grupos R^2 con longitudes de cadena diferentes. Un ejemplo de tales combinaciones de longitudes de cadena diferentes es la mezcla de longitudes de cadena encontrada en los grupos isoestearilo, porque el "alcohol isoestearílico" comercial es una mezcla de alcoholes de longitud de cadena diferente, que normalmente oscila desde aproximadamente C_{14} hasta aproximadamente C_{22} y dando de promedio aproximadamente C_{18} con un amplio intervalo de isómeros principalmente ramificados de las longitudes de cadena variables. El uso de materiales de éster mixto puede proporcionar aditivos más líquidos (que tienen un punto de congelación inferior) en comparación con los compuestos individuales de longitud de cadena similar y puede tener también mejor solubilidad el CO_2 no líquido. Los grupos R^2 pueden ser saturados o insaturados (los grupos insaturados pueden proporcionar mayor fluidez o punto de congelación inferior en comparación con los materiales saturados de igual longitud de cadena, pero generalmente tendrán menos estabilidad oxidativa y por esta razón los materiales saturados se preferirán generalmente. La solicitud de patente PCT en tramitación con la presente PCT/GB 02/02846, describe el uso de multiésteres (compuestos de ésteres que tienen 2 o más grupos éster de ácido carboxílico) con pesos moleculares no superiores a 750 como aditivos de limpieza, usando sistemas de limpieza en seco a base de CO_2 líquido. Los ejemplos particulares de tales multiésteres incluyen diésteres de alquilo inferior, particularmente ésteres dimetílicos, de mezclas de ácidos succínico, glutárico y adípico. Estos aditivos pueden reforzar la eficacia de limpieza de los sistemas de limpieza en seco a base de CO_2 líquido incluso a bajos niveles de adición

en el medio de limpieza. Sin embargo, particularmente los ésteres dimetílicos tienen los inconvenientes de que tienen olores fuertes y que el aditivo de limpieza por sí mismo es un disolvente de polímero de poliacetato y por tanto, se requiere cierto cuidado en el uso de estos aditivos para garantizar que las prendas de vestir que incluyen poliacetatos no se dañen mediante el contacto directo con el aditivo de limpieza puro. Los materiales de éster, incluyendo los grupos R^2 de cadena relativamente larga, usados en esta invención tienen cierta ventaja en comparación con los ésteres de cadena más corta, particularmente los metílicos. Generalmente, tienen menos olor y/o un olor que puede enmascararse fácilmente, por ejemplo, usando fragancias añadidas, que los ésteres de cadena más corta, especialmente los metílicos. Además, tal como se indicó anteriormente, los ésteres de cadena más corta, particularmente los metílicos, pueden tener un efecto (disolvente) adverso sobre los tejidos de acetato. Estos efectos parecen incluir una tendencia a extraer los colorantes de los tejidos de acetato e incluso a disolver el polímero hasta el grado de romper el tejido si los ésteres metílicos no diluidos entran en contacto directo con los tejidos de acetato. Los ésteres de cadena más larga usados en esta invención tienen una tendencia mucho menor de afectar a los tejidos o a la fibra de acetato (las pruebas indican la no tendencia significativa a disolver tales tejidos o a extraer los colorantes de ellos). Además, el éster de cadena más larga usado en esta invención parece que proporciona una mejora útil en la limpieza de suciedad aceitosa o cerosa en comparación con los ésteres de cadena más corta, particularmente los metílicos. El modo de acción exacto de estos aditivos de limpieza en la limpieza en seco no está claro. Parece que refuerzan el rendimiento de limpieza global de CO_2 líquido pero funcionando a niveles que son significativamente inferiores a los que se esperarían que fueran eficaces si el efecto fuera simplemente la solvencia conjunta aditiva. Además, el uso de estos aditivos proporciona el manejo mejorado de los materiales textiles limpios, usándolos en comparación con los detergentes sin aditivos de limpieza o comercialmente disponibles para su uso en CO_2 líquido. El peso molecular del aditivo de limpieza está generalmente en el intervalo de 200 a 1000, más normalmente desde 250 hasta 800, de manera deseable desde 300 hasta 750 y particularmente desde 350 hasta 700. Así, los pesos moleculares para los compuestos individuales de fórmula (I) pueden ser, por ejemplo, 370 para el adipato de dioctilo o de di-2-etilhexilo, 426 para el adipato de di-decilo o de di-isodecilo, 510 para el adipato de di-tridecilo o de di-iso-tridecilo, 650 para el adipato de di-estearilo (estearilo de cadena lineal o ramificada) y aproximadamente 650 para el adipato de di-iso-estearilo (teniendo en cuenta que el alcohol "isoestearílico" comercial es una mezcla de alcoholes de longitud de cadena diferente dando de promedio aproximadamente C18). Los ésteres de ácidos multicarboxílicos pueden usarse conjuntamente con otros aditivos de limpieza, particularmente aditivos de limpieza no tensioactivos. Si bien las mezclas con multiésteres particularmente ésteres de di-alquilo inferior, dimetilo, dietilo o dipropilo, particularmente de dimetilo, ésteres de ácidos succínico, glutárico y adípico, más particularmente los ésteres dimetílicos mixtos de ácidos succínico, glutárico y adípico, (tal como se describen de manera más completa en la solicitud PCT PCT/GB 02/02846), el uso de tales ésteres de alquilo inferior puede dar origen a problemas de solubilidad con los tejidos de acetato. Para reducir esto es deseable que la proporción de tales ésteres de alquilo inferior no sea superior a aproximadamente el 50%, por ejemplo del 10% al 50% del aditivo de limpieza mixto total. La cantidad del éster del aditivo de limpieza presente en el medio de limpieza es desde el 0,01 hasta el 5%, normalmente desde el 0,05 hasta el 2%, más normalmente desde el 0,1 hasta el 1%, particularmente desde el 0,1 hasta el 0,5% y más particularmente desde el 0,1 hasta el 0,3% en peso del medio de limpieza. El uso de cantidades inferiores de aditivo de limpieza no proporcionará generalmente resultados útiles y el uso de cantidades mayores no parece que proporcione beneficios adicionales y puede dar como resultado incluir mucho aditivo en el sistema de modo que los residuos de aditivo se depositan sobre los materiales textiles que se están limpiando o se quedan en las paredes del aparato de limpieza. Pueden incluirse otros componentes en la formulación de limpieza en seco tales como fragancias, abrillantadores ópticos, acondicionadores de tejido tales como suavizantes, y agentes de apresto por ejemplo almidón, enzimas, agentes de blanqueo, particularmente agentes de blanqueo de peróxido, por ejemplo peróxidos orgánicos y/o inorgánicos o peróxido de hidrógeno o una fuente de peróxido de hidrógeno. En el proceso de limpieza global, el material textil, particularmente prendas de vestir, pueden pretratarse para mejorar el nivel de limpieza global conseguido. Esto se concentrará normalmente en zonas del material textil que lleva suciedades específicas. Un pretratamiento de este tipo de las zonas ensuciadas se denomina comúnmente "prelavado" y se usa para mejorar la limpieza global particularmente cuando el proceso de limpieza normal no es especialmente bueno en eliminar la suciedad específica en cuestión. Los materiales usados en el prelavado se denominan comúnmente "agentes de prelavado" y ejemplos de agentes de prelavado para su uso en los sistemas de limpieza en seco a base de CO_2 líquido descritos en el documento EP 0518653 A (Chlorox) incluye alcanos, particularmente aceites de parafina, alcoholes, aldehídos, ácidos carboxílicos, cetonas y ésteres, particularmente para mejorar la eliminación de las manchas no polares. Los materiales textiles que van a limpiarse normalmente serán prendas de vestir y pueden ser de materiales textiles tejidos y no tejidos. La fibra que constituye el tejido puede ser o incluir una amplia gama de fibras naturales y sintéticas que incluyen poliamidas, particularmente poliamidas naturales tales como seda y lana y poliamidas sintéticas tales como nylon, fibras celulósicas tales como algodón, lino y rayón, polímeros sintéticos tales como poliésteres, particularmente poli(tereftalato de etileno) o copolímeros relacionados o polímeros de acetato. Tal como se indicó anteriormente, una ventaja de esta invención es que los ésteres de ácidos multicarboxílicos usados como aditivos de limpieza no parecen que tengan efectos adversos sobre los polímeros de acetato. El modo particular de funcionamiento dependerá del equipo usado. Generalmente, la limpieza se llevará a cabo en un tambor, que puede tener su eje vertical u horizontal. Los materiales textiles se introducen en el tambor que se cierra después y se carga con el medio de limpieza que incluye dióxido de carbono normalmente para dar una mezcla de CO_2 gas y líquido en el tambor. Entonces se agitan los materiales textiles y el medio de limpieza a base de CO_2 líquido para dar un mezclado completo y un contacto entre el medio de limpieza y los materiales textiles. Los materiales textiles se pondrán en contacto con el medio de limpieza durante un tiempo adecuado para limpiar los materiales textiles hasta el grado deseado. Entonces, se separa el medio de limpieza de los materiales textiles, normalmente drenándolo o purgándolo del tambor. Generalmente, los materiales textiles se someterán a un ciclo de limpieza de este tipo, pero si se desea, el ciclo de limpieza puede repetirse para obtener un grado superior de limpieza. Normalmente, los materiales textiles se someten al menos a un ciclo de aclarado con dióxido de carbono líquido que no incluye normalmente aditivos de

limpieza, pero que puede incluir suavizantes de tejido, abrillantadores ópticos, etc., si se desea. El líquido de aclarado se separa de manera similar de los materiales textiles que después pueden recuperarse mediante la despresurización del tambor y abriéndolo para retirar los materiales textiles.

Entre los suavizantes o acondicionadores de tejido que pueden usarse en los ciclos de aclarado según la invención se incluyen particularmente polialcoxilatos ramificados grasos, particularmente polialcoxilatos ramificados de alcohol graso, especialmente propoxilatos. Se ha encontrado que tales materiales pueden proporcionar características de manejo y suavidad mejoradas a los materiales textiles, particularmente a las prendas de vestir, tras el tratamiento. En este contexto, el término "polialcoxilato ramificado" se refiere a cadenas de polialcoxilato que incluyen una proporción sustancial de unidades que tienen cadenas laterales, por ejemplo, como se proporcionan mediante las unidades de propilenoxilo o butilenoxilo. El término "polialcoxilato ramificado graso" se refiere de manera colectiva a polialcoxilato ramificado a base de alcoholes grasos o ácidos grasos. El uso de polialcoxilatos ramificados grasos como tales agentes de acondicionamiento o suavizado se describe en la solicitud de patente PCT en tramitación junto con la presente PCT/GB02/03828.

Por consiguiente, la invención incluye un método de limpieza en seco que incluye una etapa de limpieza que incluye poner en contacto el material textil, particularmente prendas de vestir, con un medio de limpieza en seco a base de CO_2 líquido y que incluye un aditivo de limpieza que es o incluye al menos un éster de un ácido hidroxicarboxílico, seguida de una etapa de acondicionamiento en la que el material textil, particularmente prendas de vestir, se pone en contacto con un medio de tratamiento a base de CO_2 líquido y que incluye un agente de acondicionamiento que es o incluye al menos un polialquiloxilato ramificado de ácido graso o alcohol graso. Los materiales que son deseables como acondicionadores en este aspecto de la invención incluyen polialcoxilatos ramificados de alcohol de fórmula (III):

$$R^3O(AO)_mR^4 \qquad \text{(III)}$$

en la que

R^3 es un grupo hidrocarbilo alifático de C_8 a C_{30}, particularmente un grupo alquilo o alquenilo, o un grupo acilo alifático de C_8 a C_{30};

AO es un grupo alquilenoxilo y es al menos de manera predominante alquilenoxilo ramificado, particularmente propilenoxilo;

m es desde 2 hasta 50, particularmente de 2 a 30; y

R^4 es H o es un grupo hidrocarbilo alifático de C_1 a C_4, particularmente un grupo alquilo, o un grupo acilo de C_1 a C_4, particularmente un grupo acetilo.

Cuando el grupo R^3 es un grupo hidrocarbilo alifático, particularmente un grupo alquilo o alquenilo. Dentro del intervalo de longitud de cadena de C_8 a C_{30}, el grupo tiene desde C_8 hasta C_{22}, particularmente de C_{12} a C_{20} y especialmente C_{16} o C_{18} átomos de carbono. El grupo hidrocarbilo es de manera deseable un grupo de cadena abierta y puede ser lineal o ramificado o una mezcla de cadenas lineales o ramificadas. Los grupos pueden ser saturados o insaturados o una mezcla de grupos saturados o insaturados. Cuando el grupo R^3 es un grupo acilo alifático, de manera deseable tiene desde C_8 hasta C_{22}, particularmente de C_{12} a C_{20}, y especialmente C_{16} o C_{18} átomos de carbono. El grupo acilo es de manera deseable un grupo de cadena abierta y puede ser lineal o ramificado o tener una mezcla de cadenas lineales y ramificadas. Las cadenas pueden ser saturadas o insaturadas o una mezcla de cadenas saturadas o insaturadas.

Los grupos alquilenoxilo, -AO-, son normalmente todos grupos de C_2 a C_4, aunque son de manera predominante alquilenoxilo ramificado, por ejemplo propilenoxilo y/o butilenoxilo. En este contexto "de manera predominante" significa que la proporción molar de los restos alquilenoxilo ramificados en la cadena de polialquilenoxilo es al menos del 50%. De manera deseable todos los restos son restos propilenoxilo y/o butilenoxilo. Pueden usarse las cadenas de óxido de alquileno mixtas tal como:

mezclas de restos propilenoxilo y butilenoxilo, cuando la razón molar de restos propilenoxilo con respecto a restos butilenoxilo normalmente será de desde 99:1 hasta 1:99 (las razones más extremas corresponden sustancialmente a cadenas constituidas completamente por el residuo mayoritario), más normalmente desde10:1 hasta 1:10;

mezclas de restos propilenoxilo y etilenoxilo, cuando la proporción de restos etilenoxilo normalmente no será superior al 20%, más normalmente no superior al 10% y de manera deseable no superior al 5%, del total de los restos propilenoxilo y etilenoxilo; o

mezclas de restos butilenoxilo y etilenoxilo, cuando la proporción de restos etilenoxilo normalmente no será superior al 50%, más normalmente no superior al 25% y no puede ser superior al 10%, del total de los restos butilenoxilo y etilenoxilo.

Cuando los restos de alquilenoxilo son mixtos, la cadena de polialquilenoxilo puede ser una cadena copolimérica al azar o de bloque. Dentro del intervalo de 2 a 50, m es de manera deseable de 2 a 30, más normalmente de 5 a 25 y normalmente de 7 a 20. El número de unidades en la cadena de polialquilenoxilo, "m", es un valor promedio y puede ser un número no entero. El grupo R^4 es H, o un grupo de remate de extremos tal como un grupo alquilo inferior, por ejemplo un grupo alquilo de C_1 a C_4, y cuando es distinto de H es de manera deseable un grupo metilo o etilo, o un grupo acilo de C_1 a C_4, particularmente un grupo acetilo. Además, es deseable que el número combinado de átomos de carbono en los grupos R^3 y R^4 sea desde 9 hasta 26, particularmente desde 15 hasta 24. De manera deseable en los compuestos de fórmula (III) cuando se usan en esta invención, la razón de átomos de carbono en los grupos R^3 con respecto al número de unidades de repetición en la cadena de poli(óxido de alquileno) $-(AO)_n-$ es de desde 8:1 hasta 1:4, particularmente de 6:1 a 1:2. La cantidad del polialquiloxilato ramificado de alcohol del agente de acondicionamiento presente en el medio de limpieza es de desde el 0,001% hasta el 2,5%, normalmente desde el 0,005 hasta el 2%, más normalmente desde el 0,01 hasta el 1%, particularmente desde el 0,01 hasta el 0,1% y más particularmente desde el 0,01 hasta el 0,5% en peso del medio de limpieza. El uso de cantidades inferiores de agente de acondicionamiento generalmente no proporcionará resultados útiles y el uso de cantidades mayores no parece que proporcione beneficios adicionales y puede dar como resultado incluir mucho agente de acondicionamiento en el sistema de modo que los residuos de agente de acondicionamiento se depositan sobre los materiales textiles que se están limpiando o se quedan en las paredes del aparato de limpieza. Puede usarse cualquier aparato adecuado para la limpieza en seco con dióxido de carbono líquido. Normalmente tales aparatos incluyen un tambor en el que se lleva a cabo la limpieza. El tambor puede tener su eje horizontal o vertical. (Otros ángulos de orientación generalmente serán menos convenientes en el funcionamiento). Proporcionar agitación en un tambor de eje horizontal puede ser simplemente mediante rotación alrededor de su eje. Los tambores de eje vertical normalmente incluirán un agitador que puede moverse para agitar el contenido del tambor. Otros medios de agitación incluyen paletas o hélices en el tambor o mediante inyección de CO_2 líquido en la mezcla del medio de limpieza y los materiales textiles en el tambor. Una agitación vigorosa de manera adecuada puede dar origen a la cavitación en el medio de limpieza y esto puede mejorar el rendimiento de limpieza. Normalmente, la temperatura de limpieza será de desde -10 hasta 28ºC, más normalmente hasta 27ºC, particularmente hasta 25ºC. La temperatura de funcionamiento normalmente no será superior a estas temperaturas, de manera particular aproximadamente 27ºC, para que el medio de limpieza mantenga un margen razonable del punto crítico de CO_2, porque el CO_2 supercrítico puede extraer los colorantes de los tejidos. El funcionamiento a o casi temperatura ambiente simplifica el funcionamiento del proceso, pero usar una temperatura inferior significa que el CO_2 es más denso y un agente de limpieza más eficaz. Por tanto, la temperatura es de manera deseable de al menos 5ºC, más normalmente de al menos 10ºC y generalmente las temperaturas en el intervalo desde 10 hasta 25ºC, particularmente de 20 a 25ºC, proporcionan un equilibrio razonable de las propiedades y son por tanto ventajosas. Durante la limpieza, el medio de limpieza debe mantenerse a una presión que mantenga al CO_2 al menos parcialmente como un líquido. Normalmente ésta será la presión de vapor del medio de limpieza a la temperatura de funcionamiento porque, tal como se indicó anteriormente, es deseable que estén presentes tanto el CO_2 gaseoso como el líquido. A las temperaturas de funcionamiento indicadas anteriormente, las presiones correspondientes son aproximadamente de 2,7 a 6,9 Mpa, más normalmente hasta 6,7 Mpa, particularmente hasta 6,4 Mpa; de manera deseable al menos 4 Mpa, más normalmente al menos 4,5 Mpa; y generalmente en el intervalo desde 4,5 hasta 6,4 Mpa, particularmente de 5,7 a 6,4 Mpa.

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

Materiales

CA1 adipato de di-iso-C10

CA2 adipato de di-iso-C13

CA2 adipato de di-estearilo (preparado usando un alcohol estearílico ramificado de Guerbet).

CD1 éster dimetílico de una mezcla de ácidos adípico, glutárico y succínico (aproximadamente 1:1:3 molar).

Las pruebas de limpieza usaron prendas de vestir manchadas con cera de vela roja. La eficacia de limpieza se evaluó espectrométricamente (usando un sistema de medición del color espectrofotométrico X-Rite) mediante comparación de las prendas de vestir ensuciadas antes y tras la limpieza dando los resultados como % de eliminación de manchas.

Ejemplo 1

Se sometieron a prueba diversos aditivos de limpieza para determinar la eficacia para eliminar manchas de prendas de vestir manchadas convencionales usando el método y la máquina de limpieza experimental expuestos a continuación.

Procedimiento de limpieza de prueba

Una máquina de limpieza experimental se basa en un cilindro de presión de aproximadamente 50 cm de longitud por 15 cm de diámetro (externo); volumen interno de aproximadamente 6 l como el recipiente de limpieza. Se propor-

cionan conexiones para permitir que el cilindro se llene con dióxido de carbono y se vacíe y para contener las prendas de vestir de prueba en el recipiente.

Las muestras de tejido ensuciadas se mantienen dentro del cilindro de presión, se introduce el aditivo deseado (5 ml) en el fondo del cilindro usando una jeringa y se cierra el cilindro. Inicialmente se llena el cilindro con dióxido de carbono gaseoso (hasta un mínimo de presión de 30 bar) y después se introduce la cantidad deseada, aproximadamente 2 l (medida anotando la pérdida de peso del cilindro de abastecimiento) de dióxido de carbono líquido. Se retiran las conexiones de abastecimiento y se hace rotar verticalmente el cilindro durante un tiempo predeterminado. Después se suspende el cilindro con su eje vertical de modo que se drena el líquido "sucio" hacia fuera de las muestras de tejido lavadas por gravedad. El CO_2 líquido "sucio" se purga a la atmósfera. Normalmente se lleva a cabo una etapa de aclarado repitiendo el proceso de llenado pero sin usar ningún aditivo de limpieza. Después se retiran las muestras de tejido de la máquina y se examinan las manchas usando un sistema de medición de color espectrofotométrico controlado por ordenador.

Las condiciones de limpieza y los resultados obtenidos se exponen en la tabla 1 a continuación:

TABLA 1

Nº de ejemplo	Tiempo de lavado (min.)	Tiempo de aclarado (min.)	Temperatura (ºC)	Aditivo		Eliminación de suciedad (%)
				Tipo	(% v/v)	
1.C.1	15	15	Ambiente	ninguno	-	13,2
1.C.2	15	15	Ambiente	CD1	0,25	14,6
1.1	15	15	Ambiente	CA1	0,25	16,6
1.2	15	15	Ambiente	CA2	0,25	20,6

Ejemplo 2

Se compararon los ésteres CA2 y CA3 con CD1 para determinar el olor y su efecto sobre el tejido de acetato. Se colocó una muestra de cada éster sometido a prueba en una botella abierta con una cámara de aire para permitir que se detecte el olor del éster mediante olfateo. Dos observadores evaluaron el olor en una escala de 1 (no se detectó olor) a 4 (olor fuerte) y los resultados promedios se resumen en la tabla 2 a continuación. De manera similar para cada éster sometido a prueba, se colocó un trozo de tejido de acetato teñido de negro de aproximadamente 1 cm cuadrado en una botella pequeña y se pipetearon aproximadamente 10 ml de éster puro en la botella hasta mojar y cubrir completamente el tejido. Tras 5 minutos se decantó el éster en una botella nueva y el tejido que quedaba se exploró con una espátula para investigar su integridad. Los resultados se exponen en la tabla 2 a continuación.

TABLA 2

Nº de ejemplo	Aditivo	Olor	Éster decantado	Efecto sobre la prenda de vestir
2.C.1	CD1	4	Color púrpura intenso	Prenda de vestir rota – algunos hilos disueltos
2.1	CA2	1,5	Transparente incoloro	Prenda de vestir mojada pero por lo demás no afectada visiblemente
2.2	CA3	1	Transparente incoloro	Prenda de vestir mojada pero por lo demás no afectada visiblemente

REIVINDICACIONES

1. Medio de limpieza en seco a base de CO_2 líquido y que incluye desde el 0,01 hasta el 5% en peso del medio de limpieza de un aditivo de limpieza que es al menos un éster de hidrocarbilo de C_6 a C_{24} de un ácido multicarboxílico.

2. Formulación de limpieza en seco según la reivindicación 1, en la que el éster de hidrocarbilo de un ácido multicarboxílico incluye al menos un compuesto de fórmula (I):

$$R^1 (CO_2R^2)_n \quad (I)$$

en la que

R^1 es el resto de un grupo hidrocarbilo de C_1 a C_{10} del que se han eliminado n átomos de hidrógeno; y

R^2 es un grupo hidrocarbilo de C_6 a C_{24}; y

n es desde 2 hasta 5.

3. Formulación de limpieza en seco según la reivindicación 2, en la que R^2 es un grupo alquilo de C_8 a C_{20}.

4. Formulación de limpieza en seco según la reivindicación 3, en la que R^2 es un grupo alquilo de C_{12} a C_{18}.

5. Formulación de limpieza en seco según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el éster es un éster del ácido adípico o una mezcla que contiene un éster de este tipo.

6. Formulación de limpieza en seco según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el peso molecular promedio del/de los éster(es) es de desde 300 hasta 750.

7. Formulación de limpieza en seco según la reivindicación 6, en la que el peso molecular promedio del/de los éster(es) es de desde 350 hasta 700.

8. Formulación de limpieza en seco según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la cantidad del éster del aditivo de limpieza presente en el medio de limpieza es desde el 0,1 hasta el 0,5% en peso del medio de limpieza.

9. Formulación de limpieza en seco según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que incluye adicionalmente al menos una fragancia, un abrillantador óptico, un acondicionador de tejido, una enzima y/o un agente de blanqueo.

10. Método de limpieza en seco que incluye poner en contacto material textil con un medio de limpieza en seco libre de detergentes a base de CO_2 líquido y que incluye desde el 0,01 hasta el 5% en peso del medio de limpieza de un aditivo de limpieza que es al menos un éster de hidrocarbilo de C_6 a C_{24} de un ácido multicarboxílico.

11. Método según la reivindicación 10, en el que el multiéster incluye al menos un compuesto de fórmula (I): $R^1 (CO_2R^2)_n$, en la que X, R^1, R^2 y n son tal como se definen en la reivindicación 2.

12. Método según la reivindicación 11, en el que R^2 es un grupo alquilo de C_8 a C_{20}.

13. Método según la reivindicación 12, en el que R^2 es un grupo alquilo de C_{12} a C_{18}.

14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que el éster es un éster del ácido adípico o una mezcla que contiene un éster de este tipo.

15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que el peso molecular promedio del/de los multiéster(es) es de desde 300 hasta 750.

16. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en el que la cantidad del multiéster del aditivo de limpieza presente en el medio de limpieza es de desde el 0,1 hasta el 0,5% en peso del medio de limpieza.

17. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, en el que el medio de limpieza incluye adicionalmente al menos una fragancia, un abrillantador óptico, un acondicionador de tejido, una enzima y/o un agente de blanqueo.

18. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 17, en el que el proceso de limpieza se lleva a cabo a una temperatura de desde -5 hasta 25ºC.

19. Método según la reivindicación 18, en el que la temperatura es de desde 10 hasta 25ºC.

20. Método según la reivindicación 19, en el que la temperatura es de desde 20 hasta 25ºC.