



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 375**

51 Int. Cl.:

C11D 3/12 (2006.01)

C11D 1/72 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07703299 .3**

96 Fecha de presentación : **02.02.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1987120**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.11.2008**

54 Título: **Gránulos de liberación rápida.**

30 Prioridad: **24.02.2006 EP 06250978**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.02.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.02.2010

73 Titular/es: **Unilever N.V.**
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es: **Chapple, Andrew, Paul**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 333 375 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).

ES 2 333 375 T3

DESCRIPCIÓN

Gránulos de liberación rápida.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a gránulos que confieren una mejor distribución de antioxidantes al licor de lavado.

Antecedentes de la invención

10 La distribución rápida de aditivos a un medio de lavado es importante porque es necesaria para que los aditivos activos estén presentes en el licor de lavado durante el máximo de tiempo para que actúen de la manera más eficaz.

15 Los documentos EP 570237, GB 1570128, GB 2348436, GB 2095274 y GB 2097419 describen gránulos que comprenden bentonita y tensioactivo no iónico. Los gránulos pueden contener opcionalmente antioxidantes.

20 El documento GB 1557568 describe una composición de lavado granular que comprende un aglomerado de (a) del 1% al 50% en peso del aglomerado de un agente tensioactivo de amonio cuaternario, y (b) del 10% al 90% en peso del aglomerado de un precursor de ácido orgánico como activador para un agente blanqueante de persal. También puede resultar deseable, en especial si los agentes tensioactivos no iónicos se mezclan antes de la operación de secado por pulverización, incorporar del 0,01% al 10%, expresado con referencia al tensioactivo no iónico, de un antioxidante. Otro ingrediente opcional es una arcilla de esmectita de intercambio iónico, como bentonita.

Sumario de la invención

25 La presente invención proporciona un gránulo que libera con rapidez un antioxidante hacia un medio de lavado.

En un aspecto de la presente invención se proporciona un gránulo que comprende:

30 (i) una partícula de bentonita;

(ii) un tensioactivo no iónico; y

35 (iii) un antioxidante, en el que el antioxidante está disuelto en el tensioactivo no iónico para formar una disolución de antioxidante/tensioactivo no iónico,

40 en el que la proporción en peso del antioxidante al tensioactivo no iónico es de al menos 5:100, y la proporción en peso de la disolución de antioxidante/tensioactivo no iónico a la bentonita está en el intervalo de 10:100 a 1:1, preferiblemente de 10:100 a 50:100, y más preferiblemente de 20:100 a 40:100.

La proporción en peso máxima de antioxidante a tensioactivo no iónico está determinada por la solubilidad del antioxidante en el tensioactivo no iónico; en cualquier caso, la proporción en peso máxima preferida de antioxidante a tensioactivo no iónico es de 1:1.

45 En otro aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para preparar un gránulo de arcilla que comprende las etapas de:

(i) disolver el antioxidante en un tensioactivo no iónico, y mezclar con la bentonita en partículas; y

50 (ii) granular.

en el que la proporción en peso del antioxidante al tensioactivo no iónico es de al menos 5:100, y la proporción en peso de la disolución de antioxidante/tensioactivo no iónico está en el intervalo de 10:100 a 1:1.

55 En otro aspecto de la presente invención se proporciona un procedimiento para tratar un material textil con los gránulos de antioxidante de la presente invención en un medio acuoso, seguido de un enjuagado y de un secado del material textil.

60 El tratamiento se realiza preferiblemente en el contexto doméstico, a una temperatura entre 10°C y 60°C, preferiblemente de 15°C a 40°C.

Descripción detallada de la invención

El gránulo

65 El gránulo es preferiblemente una fracción tamizada en el intervalo de 180 a 1400 micrómetros. El gránulos se utiliza preferiblemente en una formulación en polvo de detergente para lavado en el intervalo del 0,1% al 5% en peso.

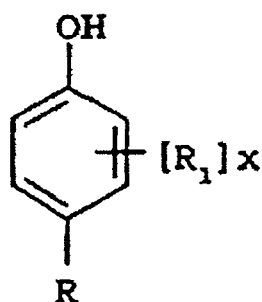
Bentonita

La bentonita es una arcilla que se emplea ampliamente y está disponible en el mercado en forma de un polvo fino. También puede emplearse una forma granular.

Antioxidante

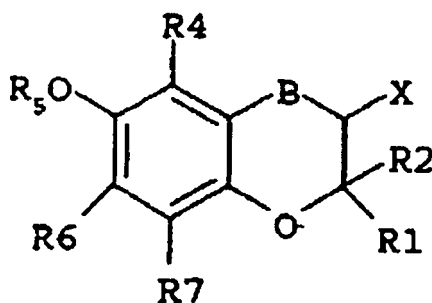
Los antioxidantes son sustancias como se describe en Kirk-Othmers (vol. 3, p. 424) y en Uhlmans Encyclopedia (vol. 3, p. 91) y CRC Press Oxidation Inhibition in Organic Materials, vols. I y II, eds. Jan Pospisil y Peter P. Klemchuk: ISBN 0-8493-4767-X y 0-8493-4768-8.

Una clase de antioxidantes adecuados para su uso en la presente invención son los fenoles alquilados que tienen la fórmula general:



en la que R es alquilo C1-C22 lineal o ramificado, preferiblemente metilo o alquilo C3-C6 ramificado; alcoxi C3-C6, preferiblemente metoxi; R1 es alquilo C3-C6 ramificado, preferiblemente terc-butilo; x es 1 ó 2. Se prefieren los compuestos fenólicos impedidos como antioxidante.

Otra clase de antioxidantes adecuados para su uso en la presente invención es un benzofurano o derivado de benzofurano que tiene la fórmula:



en la que R1 y R2 son cada uno independientemente alquilo, o R1 y R2 pueden tomarse conjuntamente para formar un resto hidrocarbilo cíclico C5-C6; B está ausente o es CH2; R4 es alquilo C1-C6; R5 es hidrógeno o -C(O)R3, en el que R3 es hidrógeno o alquilo C1-C19; R6 es alquilo C1-C6; R7 es hidrógeno o alquilo C1-C6; X es -CH2OH, o -CH2A, en el que A es una unidad que contiene nitrógeno, fenilo o fenilo sustituido. Las unidades A que comprenden nitrógeno preferidas incluyen amino, pirrolidino, piperidino, morfolino, piperazino, y sus mezclas.

Otros antioxidantes adecuados son los siguientes: un derivado de α -tocoferol, beta-tocoferol, gamma-tocoferol, delta-tocoferol, y ésteres alquílicos del ácido gálico, en especial galato de octilo y galato de dodecilo.

Otro ejemplo de antioxidantes adecuados es la clase de estabilizantes ligeros de amina impedida (HALS), en particular los basados en 2,2,6,6-tetrametilpiperidinas.

Los antioxidantes preferidos son los fenoles, en particular 2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y las mezclas de 2- y 3-terc-butil-4-metoxifenol. Un antioxidante preferido es 4,4'-isopropilideno-bis(2,6-dimetilfenol).

Pueden emplearse mezclas de antioxidantes y, en particular, mezclas que tengan un antioxidante sinérgico.

ES 2 333 375 T3

Tensioactivo no iónico

El tensioactivo no iónico puede seleccionarse de etoxilados de alcoholes, $R-(OCH_2CH_2)_nOH$, en el que R es una cadena de alquilo, de forma típica C_{10} a C_{18} , y n es de 1 a 20, preferiblemente de 3 a 9, lo más preferiblemente $n = 7$.
5 Los tensioactivos no iónicos preferidos incluyen los etoxilados de alquilo C_{12} - C_{18} ("AE"), incluyendo los denominados etoxilados de alquilo de pico estrecho.

En otro aspecto preferido, el tensioactivo no iónico se selecciona preferiblemente de materiales que tienen una longitud de cadena de alquilo en el intervalo de C_{10} a C_{18} , con un número etoxilado en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente de 3 a 7.

Ligante

El tensioactivo no iónico/antioxidante puede actuar como ligante sin que sea necesario que estén presentes otros
15 ligantes. Sin embargo, se prefiere emplear un ligante diferente del tensioactivo no iónico. Preferiblemente, el otro ligante está presente entre 0% y 20% en peso del peso total del gránulo, preferiblemente del 3% al 15%, y más preferiblemente del 5% al 10%.

El ligante puede ser el agua pero puede ser cualquier otro material adecuado que actúe para mantener juntas las
20 partículas individuales de bentonita/tensioactivo no iónico. Se prefieren los ligantes de policarboxilato; los ejemplos comerciales de éstos pueden adquirirse en BASF, por ejemplo: Sokalan CP 10, Sokalan CP 45, Sokalan CP 5, Sokalan CP 7, Sokalan CP 9, Sokalan PA 15, Sokalan PA 20, y Sokalan PA 40.

Parte experimental

25 *Preparación de los gránulos: gránulos de antioxidante/bentonita*

1) *Bentonita/2,6-di-terc-butil-4-metilfenol*

30 Se disolvieron 1,0 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol en 9,0 g de coco7EO no iónico para obtener una disolución de antioxidante/tensioactivo no iónico. Entonces se mezclaron a fondo 10,0 g de polvo de bentonita (Optigel CK, Sud Chemie) con un mortero y una mano de mortero con 2,5 g de la disolución de antioxidante/tensioactivo no iónico, formando un polvo fluido. El polvo fluido resultante entonces se granuló con 2,7 g de Sokalan CP5 (BASF) (al 40%). Los gránulos entonces se secaron en un horno a 80°C y por último se tamizaron para proporcionar un granulado con
35 un tamaño en el intervalo de 180 y 1000 micrómetros.

2) *Bentonita/4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dimetilfenol)*

40 Se disolvieron 1,0 g de 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dimetilfenol) en 9,0 g de coco7EO no iónico. Entonces se mezclaron a fondo 10,0 g de polvo de bentonita (Optigel CK, Sud Chemie) con un mortero y una mano de mortero con 2,5 g de la disolución de antioxidante/tensioactivo no iónico, formando un polvo fluido. El polvo fluido resultante entonces se granuló con 2,7 g de Sokalan CP5 (BASF) (al 40%). Los gránulos entonces se secaron en un horno a 80°C y por último se tamizaron para proporcionar un granulado con un tamaño en el intervalo de 180 y 1000 micrómetros.

45 3) Se preparó un gránulo mediante granulación en un mezclador de alto cizallamiento, que contenía 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 11,6%, zeolita al 54,3%, ácido ascórbico al 11,6% y PEG6000 al 22,5%, añadiéndose el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol como un polvo triturado.

50 4) Se preparó un gránulo mediante granulación en un mezclador de alto cizallamiento, que contenía 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12,7%, sulfato de sodio al 59,2%, ácido ascórbico al 12,7% y PEG6000 al 15,4%, añadiéndose el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol como un polvo triturado.

55 5) Se preparó un gránulo mediante granulación en un mezclador de alto cizallamiento, que contenía 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol al 12,0%, zeolita al 57,3%, ácido ascórbico al 12,0% y Genapol T-500 al 18,7% (Clariant), añadiéndose el 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol como un compuesto fundido.

60 6) Se preparó un gránulo mediante granulación en un mezclador de alto cizallamiento, que contenía 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dimetilfenol) al 12,6%, sulfato de sodio al 84,9% y Sokalan CP13S (BASF) al 2,6%, añadiéndose el 4,4'-isopropiliden-bis(2,6-dimetilfenol) como un polvo triturado.

Procedimiento de velocidad de liberación

65 Se disolvieron 4 g de polvo detergente (en este caso Brazilian OMO MA) en 1 litro de agua desmineralizada a temperatura ambiente y se agitó (agitador magnético) durante 20 minutos para completar la disolución.

Después del periodo de disolución se añadieron 0,1 g de los gránulos que contienen antioxidante, de la fracción tamizada de 180 a 1000 micrómetros, a la disolución con agitación constante.

ES 2 333 375 T3

Se tomó una pequeña muestra de la disolución después de 5 min utilizando una jeringa de 2 ml. Esta muestra se filtró inmediatamente a través de un filtro Whatman Puradisc (membrana de polietersulfona de 1,0 micromol). La muestra filtrada se analizó mediante HPLC para determinar el porcentaje de antioxidante liberado.

- 5 La cantidad de antioxidante liberado hacia la disolución de lavado después de 5 minutos, para cada uno de los ejemplos, se muestra en la siguiente tabla.

Ejemplo	% de antioxidante liberado después de 5 minutos
1	100
2	86
Ejemplo comparativo 3	12
Ejemplo comparativo 4	12
Ejemplo comparativo 5	36
Ejemplo comparativo 6	28

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un gránulo, que comprende:

(i) una partícula de bentonita;

(ii) un tensioactivo no iónico; y

(iii) un antioxidante, en el que el antioxidante está disuelto en el tensioactivo no iónico para formar una disolución de antioxidante/tensioactivo no iónico,

en el que la proporción en peso del antioxidante al tensioactivo no iónico es de al menos 5:100, y la proporción en peso de la disolución de antioxidante/tensioactivo no iónico a la bentonita está en el intervalo de 10:100 a 1:1.

2. Un gránulo según la reivindicación 1, en el que el tensioactivo no iónico se selecciona de materiales que tienen una longitud de cadena de alquilo en el intervalo de C10 a C18, con un número etoxilado en el intervalo de 1 a 10.

3. Un gránulo según la reivindicación 1 ó 2, en el que el antioxidante se selecciona del grupo que consiste en:

2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, y 4,4'-isopropilideno-bis(2,6-dimetilfenol).

4. Un gránulo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gránulo comprende un ligante distinto de un ligante de tensioactivo no iónico en el intervalo entre 0% y 20% en peso del peso del gránulo total.

5. Un gránulo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los gránulos de antioxidante son una fracción tamizada en el intervalo de 180 a 1400 micrómetros.

6. Una formulación en polvo de detergente para lavado de ropa, que comprende el gránulo de antioxidante, según se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el intervalo de 0,1% al 5% en peso.

7. Un procedimiento para preparar un gránulo de arcilla que comprende las etapas de:

(i) disolver el antioxidante en un tensioactivo no iónico, y mezclar con bentonita en partículas; y

(ii) granular,

en el que la proporción en peso del antioxidante al tensioactivo no iónico es al menos de 5:100, y la proporción en peso de la disolución de antioxidante/tensioactivo no iónico a la bentonita está en el intervalo de 10:100 a 1:1.