



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 465**

51 Int. Cl.:
C11D 3/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08717230 .0**

96 Fecha de presentación : **28.02.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2147090**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2010**

54 Título: **Pigmentos de trifenilmetano y xanteno.**

30 Prioridad: **18.05.2007 EP 07108443**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.05.2011

73 Titular/es: **UNILEVER plc.**
Unilever House 100 Victoria Embankment
London EC4Y 0DY, GB
UNILEVER N.V.

72 Inventor/es: **Batchelor, Stephen, Norman y**
Bird, Jayne, Michelle

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 358 465 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

Pigmentos de trifenilmetano y xanteno

Campo de la invención

La presente invención se refiere al uso de pigmentos orgánicos en composiciones para lavar la ropa.

5 **Antecedentes de la invención**

Muchas prendas amarillean a lo largo de múltiples ciclos de desgaste por lavado, reduciéndose el valor estético de la prenda. Pueden usarse colorantes de matizado con el fin de mantener el aspecto blanco.

10 Los agentes colorantes, cuando son sustantivos para un tejido, son normalmente específicos para un tipo de fibra particular, por ejemplo, algodón o poliéster. El documento WO 2006/032397 desvela el uso de diferentes tipos de colorantes para prendas de diferentes tejidos y fibras de prendas de matices mixtos. El documento EP 0184888 desvela composiciones de blanqueo coloreadas que pueden contener sales de heteropoliácidos de cromóforos de trifenilmetano.

Resumen de la invención

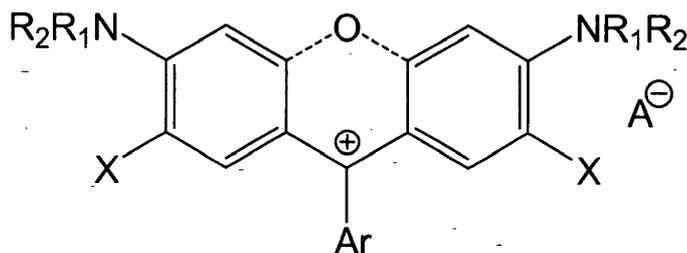
15 Los inventores han encontrado que los pigmentos azules y violetas basados en cromóforos de trifenilmetano y xanteno con heteropoliácidos inorgánicos se depositan eficientemente sobre algodón, poliéster y nailon. Una consecuencia es que los pigmentos de la presente invención pueden usarse como un cromóforo solo, es decir, sin otros agentes de matizado azules/violetas.

20 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición para lavar la ropa que comprende entre el 0,00001 y el 0,01% en peso de un pigmento orgánico y del 2 al 70% en peso de un tensioactivo, en la que el pigmento orgánico es una sal de heteropoliácido inorgánico de un resto de trifenilmetano o de xanteno.

Descripción detallada de la invención

Los pigmentos orgánicos se describen en 'Industrial Organic Pigments', Wiley VCH 2004 por W. Herbst y K. Hunger. Los colorantes son productos químicos orgánicos que son solubles en su medio de aplicación. Los pigmentos son partículas inorgánicas u orgánicas que son insolubles en su medio de aplicación.

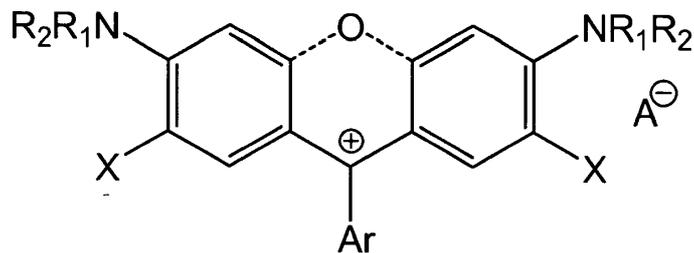
25 La presente invención se refiere a pigmentos de la estructura



En la que el anión A^- es un heteropoliácido inorgánico. El heteropoliácido se selecciona preferentemente de ácido fosfomolibdico, ácido fosfotúngstico, ácido fosfotungstomolibdico y ácido silicomolibdico.

En las siguientes estructuras la flecha indica la posición de la unión a la estructura central del pigmento.

30 Los pigmentos preferidos son trifenilmetano, cuando O está ausente, o un resto de xanteno, cuando O está presente y unido en las líneas de trazos, de la siguiente forma:

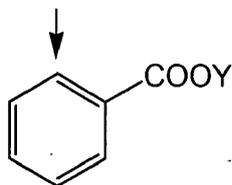


en la que A^- es un heteropoliácido inorgánico;

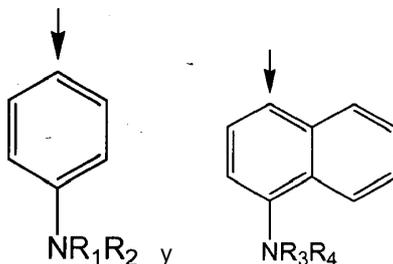
R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de: hidrógeno, alquilo C_1-C_6 y fenilo;

X se selecciona independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C_1-C_6 y bencilo;

5 Ar se selecciona de:



en la que Y es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o bencilo;



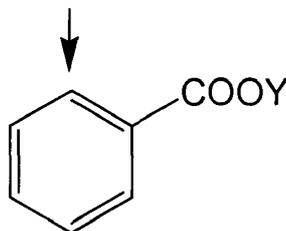
10 en las que R_1 y R_2 son como se definen anteriormente; R_1 es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o fenilo; R_4 es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o fenilo.

Los grupos R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de hidrógeno, grupos metilo y etilo, preferentemente metilo y etilo. Preferentemente, los grupos R_1 son los mismos. Preferentemente, los grupos R_1 son los mismos y los grupos R_2 son los mismos.

X se selecciona de hidrógeno y metilo, preferentemente hidrógeno.

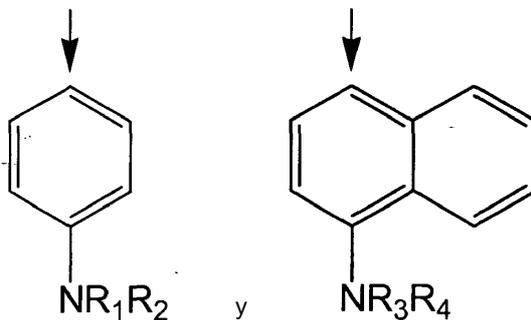
15 El oxígeno central mostrado con enlaces de trazos es opcional; los pigmentos de trifenilmetano son los más preferidos.

Si el átomo de oxígeno central está presente, entonces el grupo Ar es preferentemente



en la que Y se selecciona de hidrógeno, grupos metilo y etilo.

En ausencia del oxígeno central el grupo Ar se selecciona preferentemente de:



- 5 en las que R_3 se selecciona de hidrógeno, metilo o etilo, preferentemente hidrógeno, y R_4 se selecciona de metilo, etilo o fenilo. Se prefiere el grupo fenilo sustituido con amina en vez del naftilo.

Los pigmentos preferidos son Pigment violet 3, Pigment violet 27, Pigment violet 39, Pigment violet 1, Pigment violet 1:1, Pigment violet 1:2, Pigment blue 1, Pigment blue 1:2, Pigment blue 1:3, Pigment blue 2, Pigment blue 10, Pigment blue 10:1, Pigment blue 11, Pigment blue 14 y Pigment blue 62.

- 10 Los más preferentemente, Pigment violet 3, Pigment violet 27, Pigment violet 39 y Pigment blue 14.

Lo más preferido es que los pigmentos se usen solos y no en combinación con otros colorantes de matizado azules o violetas. A este respecto, la composición para lavar la ropa contiene menos del 0,00004% en peso de un colorante de matizado azul o violeta y preferentemente carece del mismo.

TENSIOACTIVO

- 15 La composición comprende entre el 2 y el 70% en peso de un tensioactivo, lo más preferentemente del 10 al 30% en peso. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema de tensioactivos pueden elegirse a partir de los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents" vol. 1, por Schwartz & Perry, Interscience 1949, vol. 2 por Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicado por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª ed., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente, los tensioactivos usados son saturados.

- 20 Los compuestos de detergentes no iónicos adecuados que pueden usarse incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquilfenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno tanto solo como con óxido de propileno. Compuestos de detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil C_6 a C_{22} -fenol-óxido de etileno, generalmente 5 a 25 OE, es decir, 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes C_8 a C_{18} alifáticos lineales o ramificados primarios o secundarios con óxido de etileno, generalmente 5 a 40 OE.

- 30 Los compuestos de detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son normalmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la porción de alquilo de radicales acilo superiores. Ejemplos de compuestos de detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente aquellos obtenidos sulfatando alcoholes C_8 a C_{18} superiores producidos, por ejemplo, a partir de sebo o aceite de coco, alquil C_9 a C_{20} -bencenosulfonatos de sodio y potasio,

5 particularmente alquil C₁₀ a C₁₅ secundario lineal-bencenosulfonatos de sodio; y alquiglicerilétersulfatos de sodio, especialmente aquellos éteres de los alcoholes superiores derivados de sebo o aceite de coco y alcoholes sintéticos derivados de petróleo. Los compuestos de detergentes aniónicos preferidos son alquil C₁₁ a C₁₅-bencenosulfonatos de sodio y alquil C₁₂ a C₁₈-sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos tales como aquellos descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever) que muestran resistencia a la precipitación por sales, los tensioactivos de alquilpoliglucósidos descritos en el documento EPA-070 074, y alquilmonoglucósidos.

10 Los sistemas de tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos de detergentes aniónicos con no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos señalados en el documento EP-A-346 995 (Unilever). Especialmente se prefiere el sistema de tensioactivos que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol C₁₆ a C₁₈ primario junto con un etoxilato de 3 a 7 OE de alcohol C₁₂ a C₁₅ primario.

El detergente no iónico está preferentemente presente en cantidades superiores al 10%, por ejemplo, del 25 al 90% en peso del sistema de tensioactivos. Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes, por ejemplo, en cantidades en el intervalo de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 40% en peso del sistema de tensioactivos.

15 En otro aspecto que también se prefiere, el tensioactivo puede ser uno catiónico de forma que la formulación sea un acondicionador de tejidos.

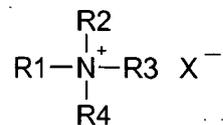
COMPUESTO CATIÓNICO

Si la presente invención se usa como un acondicionador de tejidos necesita contener un compuesto catiónico.

La mayoría de las veces se prefieren compuestos de amonio cuaternario.

20 Es ventajoso si el compuesto de amonio cuaternario es un compuesto de amonio cuaternario que tiene al menos una cadena de alquilo C₁₂ a C₂₂.

Se prefiere si el compuesto de amonio cuaternario tiene la siguiente fórmula:



25 en la que R¹ es una cadena de alquilo o alquenoilo C₁₂ a C₂₂; R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo C₁ a C₄ y X⁻ es un anión compatible. Un compuesto preferido de este tipo es el compuesto de amonio cuaternario bromuro de cetiltrimetilamonio cuaternario.

Una segunda clase de materiales para uso con la presente invención son el amonio cuaternario de la estructura anterior en la que R¹ y R² se seleccionan independientemente de cadena de alquilo o alquenoilo C₁₂ a C₂₂; R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo C₁ a C₄ y X⁻ es un anión compatible.

30 Una composición de detergente según la reivindicación 1 en la que la relación de (ii) material catiónico con respecto a (iv) tensioactivo aniónico es al menos 2:1.

Otros compuestos de amonio cuaternario adecuados se desvelan en el documento EP 0 239 910 (Procter and Gamble).

35 Se prefiere si la relación de tensioactivo catiónico con respecto a no iónico es de 1:100 a 50:50, más preferentemente de 1:50 a 20:50.

El compuesto catiónico puede estar presente del 1,5% en peso al 50% en peso del peso total de la composición. Preferentemente, el compuesto catiónico puede estar presente del 2% en peso al 25% en peso, una composición más preferida oscila del 5% en peso al 20% en peso.

40 El material suavizante está preferentemente presente en una cantidad del 2 al 60% en peso de la composición total, más preferentemente del 2 al 40%, lo más preferentemente del 3 al 30% en peso.

La composición comprende opcionalmente una silicona.

AGENTE FLUORESCENTE

La composición comprende preferentemente un agente fluorescente (blanqueante óptico). Los agentes fluorescentes son muy conocidos y muchos de tales agentes fluorescentes están disponibles comercialmente. Normalmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total del agente o agentes fluorescentes usada en la composición es generalmente del 0,005 al 2% en peso, más preferentemente del 0,01 al 0,1% en peso. Las clases preferidas de agente que fluoresce son: compuestos de di-estirilbifenilo, por ejemplo, Tinopal (marca registrada) CBS-X, compuestos de ácido disulfónico de di-aminaestilbeno, por ejemplo, Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca registrada) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo, Blankophor SN. Los agentes que fluorescen preferidos son: 2(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol de sodio, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N-metil-N-2 hidroxietil)amino-1,3,5-triazin-2-il]amino]estilbeno-2-2'-disulfonato de disodio, 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]amino]estilbeno-2-2'-disulfonato de disodio y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de disodio.

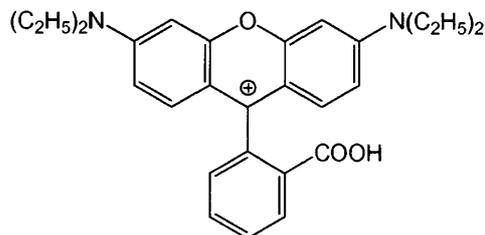
PERFUME

Preferentemente, la composición comprende un perfume. El perfume está preferentemente en el intervalo del 0,001 al 3% en peso, lo más preferentemente del 0,1 al 1% en peso. Muchos ejemplos adecuados de perfumes se proporcionan en la CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, publicada por las publicaciones de la CFTA y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition, publicado por Schnell Publishing Co.

Ejemplos

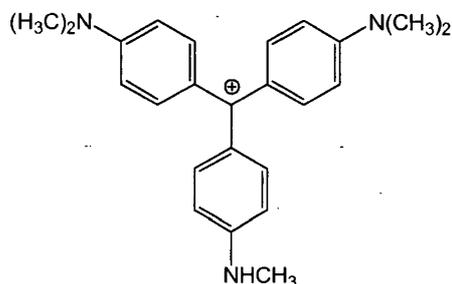
20 Pigment violet 1:2

Sal de ácido fosfotungstomolibdico de



Pigment violet 3

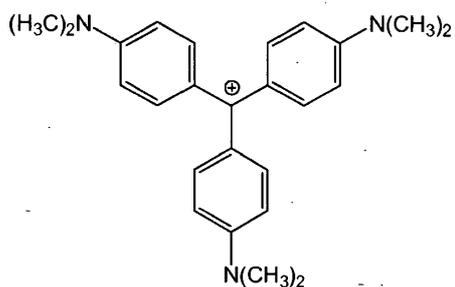
Sal de ácido fosfotungstomolibdico de



25

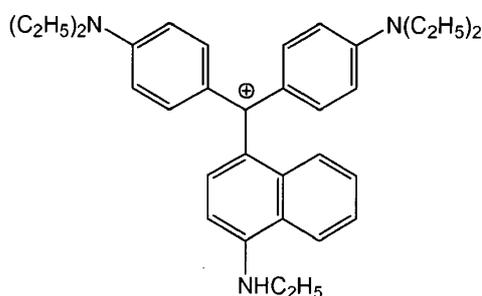
Pigment violet 39

Sal fosfomolibdica de



Pigment blue 1

Sal de ácido fosfotungstomolibdico de



5 Pigment violet 14 es un pigmento inorgánico basado en $(CO)_3(PO_4)_2$

Ejemplo 1

Los pigmentos se probaron para el beneficio del matizado lavando tejido de algodón, poliéster-algodón, poliéster, nailon-elastano juntos a temperatura ambiente en 2,0 g/l de un polvo de lavado base que contenía: 18% de NaLAS, 73% de sales (silicato, tripolifosfato de sodio, sulfato, carbonato), 3% de componentes minoritarios que incluyen agente que fluoresce y enzimas, el resto impurezas y agua. Se usó agua con respecto a ropa de 30:1, el lavado duró 30 min y se realizó con y sin la adición de 500 partes por billón de pigmento. Los pigmentos se añadieron de una disolución al 0,005% en peso en etanol. Todos los pigmentos se usaron como se recibieron. Tras el lavado, las telas se aclararon, luego se secaron. Entonces, el color de la ropa se evaluó usando un reflectómetro (UV excluida para todas las mediciones) y se expresó como el valor de ΔE con respecto a ropa lavada sin pigmento. En la siguiente tabla se facilitan los pigmentos probados y los valores de ΔE .

Todos los pigmentos basados en trifenilmetano y xanteno mostraron buena deposición sobre la gama de tejidos. A diferencia, el pigmento inorgánico violet 14 muestra una deposición muy baja sobre estos tejidos.

Pigmento	AT	PA	PT	PTA	NE
Violet 1:2	2,8	2,7	0,4	1,2	1,5
Violet 3	0,9	1,0	0,2	1,1	1,0
Violet 39	0,4	1,2	0,3	1,4	1,7
Blue 1	2,1	1,6	1,0	1,5	1,8
Violet 14	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3

(cont.)

Códigos de tejidos:

AT = algodón tejido

PA = punto de algodón

PT = poliéster tejido

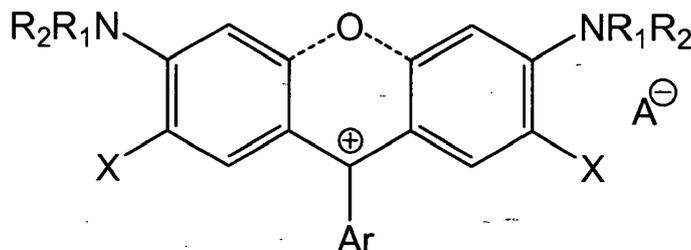
PTA = 65/35 de poliéster tejido/algodón

NE = 90/10 de nailon/elastano

REIVINDICACIONES

1.- Una composición para lavar la ropa que comprende entre el 0,00001 y el 0,01% en peso de un pigmento orgánico y del 2 al 70% en peso de un tensioactivo, en la que el pigmento orgánico es una sal de heteropoliácido inorgánico de un resto de trifenilmetano o de xanteno.

5 2.- Una composición para lavar la ropa según la reivindicación 1, en la que el trifenilmetano, cuando O está ausente, o un resto de xanteno, cuando O está presente y unido en las líneas de trazos, es de la siguiente forma:

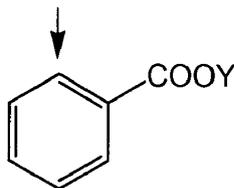


en la que A⁻ es un heteropoliácido inorgánico;

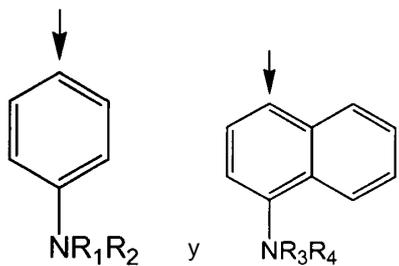
R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de: hidrógeno, alquilo C₁-C₆ y fenilo;

10 X se selecciona independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, alquilo C₁-C₆ y bencilo;

Ar se selecciona de:



en la que Y es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o bencilo;

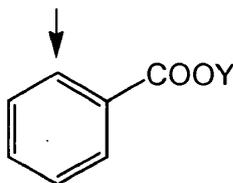


15 en las que R₁ y R₂ son como se definen anteriormente; R₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o fenilo; R₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o fenilo.

3.- Una composición para lavar la ropa según la reivindicación 2, en la que R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de: hidrógeno, metilo y etilo;

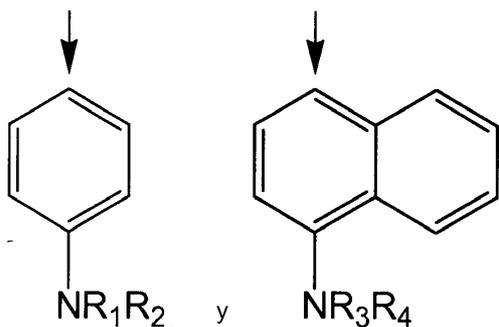
X se selecciona independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno y metilo;

20 Ar, cuando el pigmento orgánico es un resto de xanteno, es



e Y se selecciona de hidrógeno, grupo metilo y etilo;

Ar, cuando el pigmento orgánico es un resto de trifenilmetano, se selecciona del grupo que consiste en:



- 5 en las que R_1 y R_2 son como se definen anteriormente;
- R_3 se selecciona de: hidrógeno, metilo o etilo; y,
- R_4 se selecciona de metilo, etilo o fenilo.
- 4.- Una composición para lavar la ropa según cualquier reivindicación precedente, en la que los sustituyentes R_1 son los mismos y los sustituyentes R_2 son los mismos.
- 10 5.- Una composición para lavar la ropa según cualquier reivindicación precedente, en la que el pigmento orgánico es un pigmento de trifenilmetano.
- 6.- Una composición para lavar la ropa según la reivindicación 1, en la que el pigmento orgánico se selecciona del grupo que consiste en: Pigment violet 3, Pigment violet 27, Pigment violet 39, Pigment violet 1, Pigment violet 1:1, Pigment violet 1:2, Pigment blue 1, Pigment blue 1:2, Pigment blue 1:3, Pigment blue 2, Pigment blue 10, Pigment blue 10:1, Pigment blue 11, Pigment blue 14 y Pigment blue 62.
- 15 7.- Una composición para lavar la ropa según la reivindicación 6, en la que el pigmento orgánico se selecciona del grupo que consiste en: Pigment violet 3, Pigment violet 27, Pigment violet 39 y Pigment blue 14.
- 8.- Una composición para lavar la ropa según cualquier reivindicación precedente, en la que el heteropoliácido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en: ácido fosfomolibdico, ácido fosfotúngstico, ácido fosfotungstomolibdico y ácido silicomolibdico.
- 20 9.- Un procedimiento doméstico para tratar un textil, procedimiento que comprende las etapas de:
- (i) tratar un textil con una disolución acuosa del pigmento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo la disolución acuosa de 1 ppb a 1 ppm del pigmento y de 0,2 g/l a 3 g/l de un tensioactivo; y,
- (ii) aclarar y secar el textil.
- 25 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que el pigmento está presente de 10 ppb a 200 ppb.