

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 018**

51 Int. Cl.:  
**C11D 17/00** (2006.01)  
**C11D 3/12** (2006.01)  
**C11D 3/40** (2006.01)  
**C11D 3/50** (2006.01)  
**C11D 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08870061 .2**  
96 Fecha de presentación: **17.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2245133**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2010**

54 Título: **Gránulos**

30 Prioridad:  
**10.01.2008 EP 08150143**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.10.2012**

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

72 Inventor/es:  
**BATCHELOR, Stephen Norman;**  
**BIRD, Jayne Michelle y**  
**CHAPPLE, Andrew Paul**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 388 018 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**

Gránulos

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la reducción de la migración de los principios activos de los gránulos.

**5 Antecedentes de la invención**

Los detergentes en polvo para el lavado de ropa se formulan a pH alto y, con frecuencia contienen percarbonato o perborato como blanqueador. Para proporcionar beneficios adicionales a la lavadora, pueden añadirse a la formulación productos químicos orgánicos de alto rendimiento (HPOC), tales como antioxidantes, colorantes de sombreado y pigmentos de sombreado. Estos compuestos son con frecuencia químicamente inestables a pH alto y al blanqueador, de manera que son destruidos durante el almacenamiento. Para evitar esto, pueden estar separados de la formulación, añadiéndose a la formulación en gránulos separados dosificados a posteriori. Puede añadirse al gránulo un polímero ácido usado para aumentar la estabilidad, como se describe en el documento W02007/039042 (Unilever).

15 Resulta ventajoso usar tensioactivos no iónicos en gránulos de este tipo para mezclar inicialmente los HPOC y para ayudar a la dispersión y la liberación de los ingredientes en el lavado, como se describe en el documento W02006/053598 (Unilever). Esto se da especialmente en el caso en el que los HPOC son materiales hidrófobos.

20 En condiciones de almacenamiento en los detergentes en polvo a alta temperatura y humedad los gránulos que contienen no iónico, lixivian el no iónico de la formulación total, exponiendo nuevamente los HPOC a pH alto y al blanqueador. El problema es especialmente grave en las formulaciones de detergente en polvo que contienen altos niveles de tensioactivo no iónico. La lixiviación del gránulo también puede conducir a la decoloración del polvo, especialmente para los colorantes y pigmentos.

**Sumario de la invención**

Los inventores han descubierto que los gránulos de la presente invención proporcionan una reducción del sangrado del HPOC.

25 En un aspecto, la presente invención proporciona un gránulo que comprende:

- (i) del 5 al 30 % en peso de un tensioactivo no iónico que tiene mezclado en el mismo entre el 0,00001 y el 5 % en peso de un compuesto orgánico de alto rendimiento seleccionado del grupo que consiste en un colorante, un pigmento, y un antioxidante;
- 30 (ii) del 20 al 90 % en peso de sílice; y
- (iii) del 20 al 60 % en peso de un aglutinante que es distinto de un agente tensioactivo no iónico,

en el que la fracción (% en peso de aglutinante)/(% en peso de no iónico) es superior a 1, preferentemente superior a 2, lo más preferentemente superior a 2,5.

Preferentemente, el tensioactivo no iónico que contiene el HPOC mezclado en el mismo está en contacto con la sílice y recubierto con el aglutinante.

**35 Descripción detallada de la invención****Productos químicos orgánicos de alto rendimiento**

Los productos químicos orgánicos de alto rendimiento son productos químicos orgánicos añadidos a la formulación a niveles bajos, preferentemente entre el 0,00001 y el 0,5 % en peso para proporcionar al usuario beneficios más allá de su detergencia.

40 El HPOC se limita a un antioxidante, unos colorantes de sombreado, un pigmento de sombreado o a mezclas de los mismos.

El HPOC es más lo preferentemente un colorante.

**Colorante**

45 Los colorantes se seleccionan preferentemente de los grupos de colorantes básicos, colorantes ácidos, colorantes directos, colorantes hidrófobos seleccionados de entre colorantes disolventes y colorantes dispersos.

Los colorantes pueden seleccionarse de entre los enumerados en el índice de color (Sociedad de Tintoreros y Coloristas y Asociación Americana de Químicos y Coloristas Textiles).

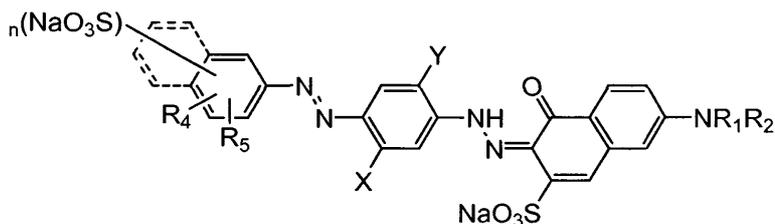
También pueden usarse colorantes de mono-azo de tiazolio azul y violeta, tal como se describe en el documento WO 2007/084729.

Preferentemente, el gránulo contiene del 0,01 al 1,0 % en peso de un colorante de sombreado para proporcionar blancura a la tela.

5 El colorante de sombreado se selecciona preferentemente de entre:

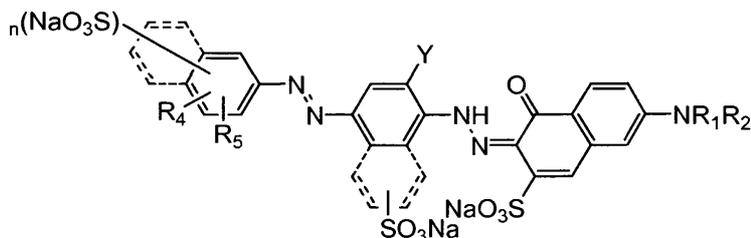
(1) Colorantes directos

Resultan preferidos los colorantes violeta directo y azul directo. Preferentemente, los colorantes son colorantes *bis* o *tris* - azo. No resultan preferidos los colorantes cancerígenos basados en benzidina. Lo más preferentemente el colorante directo es un violeta directo de la siguiente estructura



10

o



donde

R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo

15 R<sub>2</sub> es hidrógeno, alquilo o arilo sustituido o no sustituido, preferentemente fenilo

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son independientemente hidrógeno o alquilo

X e Y son independientemente hidrógeno, alquilo o alcoxi, preferentemente el colorante tiene X = metilo e Y = metoxi.

n es 0, 1 ó 2, preferentemente 1 ó 2.

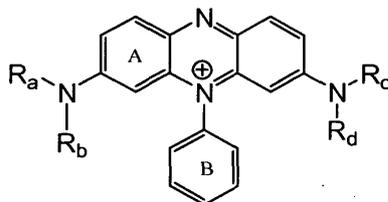
20 Colorantes preferidos son violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 26, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 41, violeta directo 51, y violeta directo 99.

En otra forma de realización el colorante directo puede estar unido covalentemente a un fotoblanquear, por ejemplo tal como se describe en el documento WO2006/024612.

(2) colorantes ácidos

25 Los colorantes ácidos sustantivos para el algodón proporcionan beneficios a las prendas que contienen algodón. Colorantes y mezclas de colorantes preferidos son el azul o el violeta. Colorantes ácidos preferidos son:

(i) colorantes azina, en los que el colorante tiene la siguiente estructura nuclear:



30 en la que R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> y R<sub>d</sub> se seleccionan de entre: H, una cadena alquilo C1 a C7 ramificada o lineal, un bencilo, un fenilo, y un naftilo;

el colorante está sustituido con por lo menos un grupo SO<sub>3</sub><sup>-</sup> o -COO<sup>-</sup>; el anillo B no lleva un grupo cargado negativamente o una sal del mismo;

y el anillo A puede estar sustituido adicionalmente para formar un naftilo; el colorante está sustituido opcionalmente por grupos seleccionados de entre: amina, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I, M, y NO<sub>2</sub>.

35 Colorantes azina preferidos son: azul ácido 98, violeta ácido 50, y azul ácido 59, más

preferentemente violeta ácido 50 y azul ácido 98.

(ii) violeta ácido 17, violeta ácido 50, negro ácido 1, rojo ácido 51, rojo ácido 17 y azul ácido 29.

### (3) Colorantes hidrófobos

La composición puede comprender uno o más colorantes hidrófobos seleccionados de entre cromóforos colorantes de mono-azo o di-azo, benzodifuranos, metino, trifenilmetanos, naftalimidias, pirazol, naftoquinona y antraquinona. Los colorantes hidrófobos son colorantes que no contienen ningún grupo de solubilización en agua cargado. Los colorantes hidrófobos pueden seleccionarse de los grupos de colorantes disolventes y dispersos. Resultan preferidos la antraquinona azul y violeta y el colorante de mono-azo.

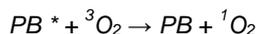
Los colorantes preferidos incluyen violeta disolvente 13, violeta disperso 27, violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63 y violeta disperso 77.

### (4) Colorantes reactivos

Los colorantes reactivos son colorantes que contienen un grupo orgánico capaz de reaccionar con la celulosa y unir el colorante a la celulosa con un enlace covalente. Se depositan sobre el algodón. Preferentemente, el grupo reactivo está hidrolizado o el colorante se ha hecho reaccionar con una especie orgánica tal como un polímero, para unir el colorante a esta especie. Los colorantes pueden seleccionarse de entre los colorantes violeta reactivo y azul reactivo enumerados en el índice de color.

### (5) Fotoblanqueadores de sombreado

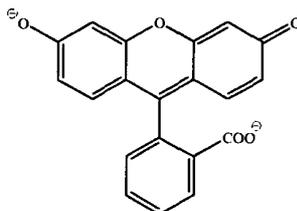
Los fotoblanqueadores de sombreado (PB) son colorantes que forman especies blanqueadoras reactivas al exponerse a la luz. Se usan mejor en combinación con otros colorantes y pigmentos de sombreado para dar un color azul o violeta. Funcionan de la siguiente manera:



La molécula fotoblanqueadora absorbe la luz y alcanza un estado de excitación electrónica,  $PB^*$ . Este estado excitado electrónicamente es interrumpido por el oxígeno triplete,  ${}^3O_2$ , en los alrededores para formar el singlete  ${}^1O_2$ . El oxígeno singlete es un blanqueador altamente reactivo.

Pueden seleccionarse fotoblanqueadores de sombreado adecuados de entre compuestos de ftalocianina solubles en agua, especialmente compuestos de ftalocianina metalados donde el metal es Zn o de Al-Zl donde Zl es un ion hidroxilo, haluro, sulfato, nitrato, carboxilato o alcanolato. Preferentemente, la ftalocianina tiene 1 a 4 grupos  $SO_3X$  unidos covalentemente a ella donde X es un metal alcalino o un ion amonio. Tales compuestos se describen en el documento W02005/014769 (Ciba).

Resultan preferidos los colorantes de tipo xanteno, especialmente basados en la estructura:



donde el colorante puede estar sustituido por halógenos y otros elementos/grupos. Son ejemplos especialmente preferidos el rojo alimentario 14 y el rosa de Bengala, floxina B, Eosina Y.

### (6) Colorantes básicos

Los colorantes básicos son colorantes orgánicos que llevan una carga neta positiva. Se depositan sobre el algodón. Son de especial utilidad para su uso en la composición que contienen predominantemente tensioactivos catiónicos. Los colorantes pueden seleccionarse de entre el violeta básico y los colorantes azules básicos enumerados en el índice de color. Ejemplos preferidos incluyen colorantes básicos de triarilmetano, colorante básico de metano, colorantes básicos de antraquinona, azul básico 16, azul básico 65, azul básico 66, azul básico 67, azul básico 71, azul básico 159, violeta básico 19, violeta básico 35, violeta básico 38, violeta básico 48; azul básico 3, azul básico 75, azul básico 95, azul básico 122, azul básico 124, azul básico 141.

### Pigmentos

Los pigmentos son partículas coloreadas preferentemente con un tamaño medio de partícula en el intervalo de tamaño de 0,01 a 0,1 micrones, que son prácticamente insolubles en medio acuoso que contienen tensioactivos. Los pigmentos preferidos son el azul o el violeta.

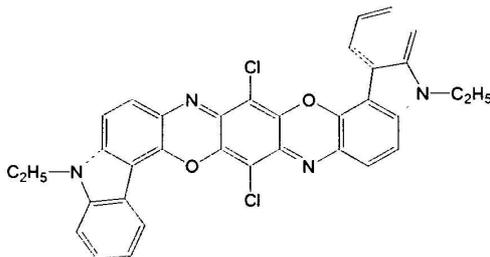
Los pigmentos pueden seleccionarse de entre los pigmentos azules y azules enumerados en el índice de color.

Pueden usarse pigmentos inorgánicos tales como pigmento azul 29 o pigmento violeta 15, sin embargo resultan preferidos los pigmentos orgánicos.

5 Pigmentos orgánicos preferidos son el pigmento violeta 1, 1:1, 1:2, 2, 3, 5:1, 13, 19, 23, 25, 27, 31, 32, 37, 39, 42, 44, 50 y el pigmento azul 1, 2, 9, 10, 14, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 18, 19, 24:1, 25, 56, 60, 61, 62, 66, 75, 79 y 80.

Pigmentos más preferidos son el pigmento violeta 3, 13, 23, 27, 37, 39, el pigmento azul 14, 25, 66 y 75.

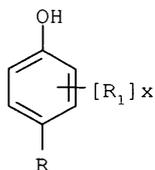
El más preferido es el pigmento violeta 23.



Pigmento Violeta 23

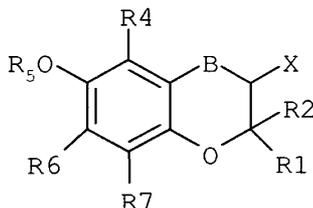
10 Antioxidante

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



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

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



20 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 comprende nitrógeno, fenilo o fenilo sustituido. Nitrógeno preferido que comprende unidades A incluye amino, pirrolidino, piperidino, morfolino, piperazino, y mezclas de los mismos.

25 Otros antioxidantes adecuados se encuentran como sigue. Un derivado de  $\alpha$ -tocoferol, beta-tocoferol, gamma-tocoferol, delta-tocoferol, y ésteres de alquilo de ácido gálico, especialmente galato de octilo y galato de dodecilo.

Otro ejemplo de antioxidantes adecuados son la clase de estabilizadores ligeros de aminas impedidas (HALS), especialmente los basados en 2,2,6,6-tetrametilpiperidinas.

30 Ejemplos no limitativos de antioxidantes adecuados para uso en la presente invención incluyen fenoles, entre otros, 2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, mezclas de 2 y 3-terc-butil-4-metoxifenol.

Pueden usarse mezclas de antioxidantes y en concreto mezclas que tengan efectos antioxidantes sinérgicos como se encuentran, por ejemplo, en el documento WO02/072746.

Tensioactivo no iónico

5 Tensioactivos no iónicos preferidos son, por ejemplo, alcoholes polietoxilados, alquifenoles etoxilados, anhidrosorbitoles y ésteres de anhidrosorbitol alcoxilados. Un ejemplo de un tensioactivo no iónico preferido es un alcohol polietoxilado fabricado y comercializado por la Shell Chemical Company bajo la marca comercial "Neodol". Ejemplos de Neodoles preferidos son Neodol 25-7, que es una mezcla de alcoholes de una longitud de cadena de 12 a 15 carbonos con aproximadamente 7 grupos óxido de etileno por molécula; Neodol 23-65, una mezcla C12-13 con aproximadamente 6,5 moles de óxido de etileno; Neodol 25-9, una mezcla C12-13 con aproximadamente 9 moles de óxido de etileno; y Neodol 45-7, una mezcla C14-15 con aproximadamente siete moles de óxido de etileno. Otros tensioactivos no iónicos útiles en la presente invención incluyen trimetil nonil polietilenglicol éteres tales como los fabricados y comercializados por Union Carbide Corporation bajo la marca comercial Tergitol, octil fenoxi polietoxi etanoles vendidos por Rohm and Haas bajo la marca comercial Triton, y alcoholes de polioxietileno, tales como Brij 76 y Brij 97, productos con marca comercial de Atlas Chemical Co. El equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) está preferentemente por debajo de aproximadamente 13, y más preferentemente por debajo de 10.

Sílice

20 Preferentemente, la sílice tiene un volumen de poro de 0,2 a 2,5 ml/g, lo más preferentemente de 1,2 a 2 ml/g. El volumen de poro se mide mediante el procedimiento de porosimetría por intrusión de mercurio o saturación de agua a 293K. Resulta preferido el procedimiento de saturación de agua; en este caso un peso conocido de la sílice se mezcla lentamente con un volumen conocido de agua, de manera que está presente un exceso de agua. El recipiente se sella y se deja hasta que la sílice queda totalmente saturada (es decir, todos los poros están llenos). A continuación se elimina el exceso de agua y se mide el volumen. El volumen de poro viene dado entonces por la ecuación:

$$\text{(volumen de poro)} = [(\text{volumen total de agua}) - (\text{exceso de agua})] / \text{peso de sílice.}$$

25 El volumen de poro sirvió para proporcionar cavidades en las que el no iónico/HPOC migra durante la aplicación. Preferentemente, la sílice tiene un tamaño medio de partícula, APS, de 0,1 a 100 micrones, preferentemente de 1 a 15 micrones. Preferentemente, esto es como se mide mediante un analizador de tamaño de partícula por difracción láser, preferentemente un Malvern HP con lente de 100 mm.

30 Para un análisis general de la medición del tamaño de partícula véanse los documentos OCDE 110 y EUR 20268 EN(2002).

Preferentemente, la sílice es una sílice neutra o ácida.

Preferentemente, la sílice es amorfa.

Preferentemente, la sílice no tiene un tratamiento de superficie con cera. Esto permite una fácil liberación de los HPOC al medio de lavado.

35 Aglutinante

Un aglutinante es un material usado para unir dos o más de otros materiales en las mezclas. Sus dos propiedades principales son la adhesión y la cohesión. El aglutinante es distinto de un tensioactivo no iónico. Los aglutinantes son convencionales en la técnica de los gránulos de detergente para ropa, ejemplos de los cuales son: Sokalan® CP45, Sokalan® CP5, etilenglicol, tensioactivos, tensioactivos aniónicos, polietilenglicol, polivinil pirrolidona, poliacrilatos, ácido cítrico y mezclas de los mismos.

Preferentemente, el aglutinante tiene un punto de fusión superior a 30 °C.

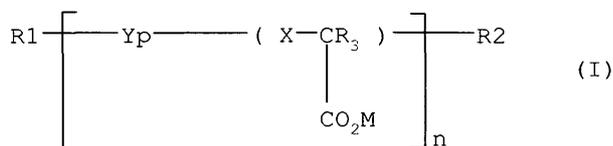
Preferentemente, el aglutinante se selecciona del grupo que consiste en un poliacrilato, un polietilenglicol y un copolímero de poliacrilato/maleato.

El aglutinante puede servir como agente de recubrimiento y cogranulante para las partículas de sílice.

45 Los polímeros adecuados para su uso en el presente documento son solubles en agua. Con soluble en agua, se quiere decir en el presente documento que los polímeros tienen una solubilidad superior a 5 g/l a 20 °C en agua desmineralizada.

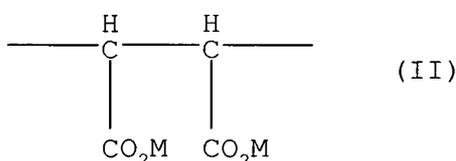
El aglutinante es preferentemente un polímero ácido. Con polímero ácido, se quiere decir en el presente documento que una solución al 1 % de dichos polímeros tiene un pH inferior a 7, preferentemente inferior a 5,5. Los polímeros adecuados para su uso en el presente documento tienen un peso molecular en el intervalo comprendido entre 1.000 y 280.000, preferentemente entre 1.500 y 150.000.

- 5 Los polímeros adecuados que cumplen los criterios anteriormente indicados y por tanto son especialmente útiles en la presente invención, incluyen los que tienen la siguiente fórmula empírica I



10 en la que X es O o CH<sub>2</sub>; Y es un comonómero o una mezcla de comonómeros; R1 y R2 son grupos de extremo de polímero estables al blanqueador; R3 es H, OH o alquilo C1-4, M es H, y mezclas de los mismos con metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio o amonio sustituido; p es de 0 a 2; y n es por lo menos 10, y mezclas de los mismos. La proporción de M estando H en tales polímeros es preferentemente tal que asegure que el polímero es suficientemente ácido para satisfacer los criterios de acidez tal como se ha definido anteriormente en el presente documento.

15 Los polímeros de acuerdo con la fórmula I son conocidos en el campo de los detergentes para ropa, y por lo general se usan como agentes quelantes, como por ejemplo en el documento GB-A-1.597.756. Los polímeros de policarboxilato preferidos se dividen en varias categorías. Una primera categoría pertenece a la clase de polímeros de policarboxilato copoliméricos que, por lo menos formalmente, se forman a partir de un ácido policarboxílico insaturado tal como ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico y ácido mesacónico como primer monómero, y un ácido monocarboxílico insaturado tal como ácido acrílico o una ácido acrílico de alfa alquilo C1-C4 como segundo monómero. Con referencia a la fórmula I, por lo tanto, los polímeros de policarboxilato preferidos de este tipo son aquellos en los que X es CHO, R3 es H o alquilo C1-4, especialmente metilo, p es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,9, preferentemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,5, n tiene un promedio de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.500, preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.000, más preferentemente de 100 a 800, especialmente de 120 a 400 e Y comprende unidades de monómero de fórmula II



Tales polímeros están disponibles en BASF bajo el nombre comercial Sokalan® CP5 (forma neutralizada) y Sokajan® CP45 (forma ácida).

20 Los materiales aglutinantes están disponibles en el mercado. Resultan preferidos los polímeros solubles en agua del tipo Sokalan® vendido por BASF®. Lo que sigue es una lista de tales productos adecuados: Sokalan CP 10; Sokalan CP 10 S; Sokalan CP 12 S; Sokalan CP 13 S; Sokalan CP 45; Sokalan CP 5; Sokalan CP 7; Sokalan CP 9; Sokalan DCS; Sokalan HP 165; Sokalan HP 22 G; Sokalan HP 25; Sokalan HP 50; Sokalan HP 53; Sokalan HP 53 K; Sokalan HP 56; Sokalan HP 59; Sokalan HP 60; Sokalan HP 66; Sokalan PA 110 S; Sokalan PA 15; Sokalan PA 15 CL; Sokalan PA 20; Sokalan PA 20 PN; Sokalan PA 25 CL; Sokalan PA 30; Sokalan PA 40; Sokalan PM 70; and, Sokalan SR 100.

### Gránulos

El gránulo es preferentemente del tamaño de 250 a 1.400 micrones. El tamaño de gránulo es como se determina al hacerlos pasar a través de un tamiz de malla. Preferentemente, el tamaño está en el intervalo...

### Ejemplos

#### 40 Ejemplo 1

El colorante violeta disolvente 13 se mezcló en tensioactivo no iónico (7EO) para formar una solución al 0,5 % en peso.

45 Se añadió el no iónico al vehículo en un mezclador de alta cizalladura. Tras esto, se añadió el aglutinante para granular la mezcla. Los gránulos resultantes se secaron en un horno a 353K, finalmente se tamizaron para dar gránulos en el intervalo de tamaños comprendido entre 500 y 1.000 micrones.

Los gránulos tenían la siguiente composición. Todos los porcentajes hacen referencia al peso.

	Vehículo	No iónico que contiene colorante al 0,5 % en peso	Aglutinante
Gránulo 1	37 % gasil 230	16	47 % CP5
Gránulo 2	68 % gasil 200TP	27	5 % CP13
Gránulo 3	64 % gasil 200TP	26	10 % CP5
Gránulo 4	60 % gasil 200 DF	34	16 % CP5
Gránulo 5	71 % bentonita	17	12 % CP5

Gasil 230 es una sílice neutra con un APS de 3,6 micrones y un volumen de poro de 1,6 ml/g.

Gasil 200DF es una sílice ácida con un APS de 4,3 micrones y un volumen de poro de 0,4 ml/g. Gasil 200TP es similar a Gasil 200DF.

5

### Ejemplo 2. Ensayos de sangrado

Los gránulos del ejemplo 1 se añadieron a los polvos detergentes de las siguientes formulaciones, de manera que el polvo contuviese 0,01 % en peso de violeta disolvente 13. Los polvos se almacenaron en cubetas abiertas a 310 K, y a una humedad relativa del 70 % durante 1 mes.

10 Sistema tensioactivo de formulación (1): sodio LAS al 18 %. Sistema adyuvante: tripolifosfato sódico al 28 %, carbonato sódico y disilicato sódico. Sistema de blanqueado: ninguno. Resto sulfato sódico.

Sistema tensioactivo de formulación (2): sodio LAS al 7 %, no iónico al 3 % (7EO). Sistema adyuvante: tripolifosfato sódico al 45 %, carbonato sódico y disilicato sódico. Sistema de blanqueado: ninguno. Resto sulfato sódico.

15 Sistema tensioactivo de formulación (3): sodio LAS al 10 %, no iónico al 5 % (7EO). Sistema adyuvante: zeolita 4A al 35 %, carbonato sódico. Sistemas de blanqueado: percarbonato sódico al 16 % y TAED. Resto sulfato sódico.

Después del almacenamiento se inspeccionaron visualmente los polvos para determinar el sangrado y se compararon con los polvos frescos. Los resultados se proporcionan en la tabla siguiente.

	Formulación		
	(1)	(2)	(3)
Gránulo 1	Sin sangrado	Sin sangrado	Sin sangrado <sup>1</sup>
Gránulo 2	Bajo nivel de sangrado	Sangrado	Sin sangrado <sup>1</sup>
Gránulo 3	Sangrado	Sangrado	Sin sangrado <sup>1</sup>
Gránulo 4	Sangrado	Sangrado	Sin sangrado <sup>1</sup>
Gránulo 5	Sin sangrado	Sangrado	Blanco <sup>2</sup>
<sup>1</sup> Todavía se observan en el polvo gránulos coloreados de azul <sup>2</sup> No se observan gránulos coloreados en el polvo después del almacenamiento Gránulo 1 el gránulo de sílice con alto nivel de CP5 dio el mejor rendimiento global			

La desaparición del color en el gránulo 4 indica que el colorante es destruido a lo largo del tiempo por el blanqueador presente en la formulación.

20 Los ensayos de rendimiento mostraron que también se destruía algo de colorante en la formulación (3) con el tiempo, esto fue menor con el gránulo (2) con el aglutinante ácido CP13.

No se observaron pérdidas de colorante de la formulación (1) y (2) para cualquiera de los gránulos.

**REIVINDICACIONES**

1. Un gránulo que comprende:
  - (i) del 5 al 30 % en peso de un tensioactivo no iónico que tiene mezclado entre el 0,00001 y el 5 % en peso de un compuesto orgánico de alto rendimiento seleccionado del grupo que consiste de un colorante, un pigmento y un antioxidante,
  - (ii) del 20 al 90 % en peso de sílice, y;
  - (iii) del 20 al 60 % en peso de un aglutinante que es distinto de un tensioactivo no iónico,en el que la fracción (% en peso de aglutinante)/(% en peso de no iónico) es superior a 1.
2. Un gránulo según la reivindicación 1, en el que la sílice tiene un volumen de poro de 0,2 a 2,5 ml/g.
3. Un gránulo según la reivindicación 1 ó 2, en el que la sílice tiene un tamaño medio de partícula, APS, de 1 a 15 micrones.
4. Un gránulo según la reivindicación 3, en el que la sílice es neutra o ácida.
5. Un gránulo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aglutinante se selecciona del grupo que consiste en: un poliacrilato, un polietilenglicol, y un copolímero de poliacrilato/maleato.
6. Un gránulo según la reivindicación 5, en el que el aglutinante es ácido.
7. Un gránulo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el tensioactivo no iónico que tiene mezclado en el mismo el HPOC está en contacto con la sílice y recubierto con el aglutinante.
8. Un gránulo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el HPOC es un colorante.