

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 707**

51 Int. Cl.:
C11D 1/72 (2006.01)
C11D 1/83 (2006.01)
C11D 3/42 (2006.01)
C11D 10/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10150161 .7**
96 Fecha de presentación: **06.01.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2354214**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.08.2011**

54 Título: **Relación de tensioactivos en formulaciones colorantes**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.10.2012

73 Titular/es:
UNILEVER NV (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:
BACHELOR, STEPHAN NORMAN y
BIRD, JAYNE MICHELLE

74 Agente/Representante:
PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 389 707 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

Relación de tensioactivos en formulaciones colorantes

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones colorantes oscurecedoras de lavandería.

Antecedentes de la invención

10 Los tensioactivos aniónicos son ampliamente usados en los principales detergentes de lavado. Para aumentar la capacidad limpiadora de las formulaciones, se añaden tensioactivos no iónicos.

15 Los documentos WO 2006/045375 (Unilever), US 7208459 (Procter and Gamble) y WO 2008/087497 (Procter and Gamble) describen el uso de colorantes azules o violetas sin cargas con cadenas de alcoxi en formulaciones detergentes. Los colorantes alcoxilados se depositan en telas y mejoran la blancura de las vestimentas.

Es deseable tener una mayor blancura para las vestimentas sintéticas.

20 Sumario de la invención

La presente invención proporciona una formulación oscurecedora que proporciona una mayor ventaja de blancura a las vestimentas sintéticas, particularmente de nilón y elastano.

25 En un aspecto, la presente invención proporciona una formulación detergente de lavandería que comprende:

i) de 0,0001 a 0,01% p de colorante alcoxilado sin carga azul o violeta; y

30 (ii) de 2 a 70% p de un tensioactivo seleccionado entre tensioactivos aniónicos y no iónicos, en que la relación en peso de tensioactivo aniónico: no iónico es de 50:50 a 0:100, preferentemente 40:60 a 0:100, más de preferentemente de 25:75 a 0:100.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método doméstico para tratar una material textil de lavandería, comprendiendo el método las etapas de:

35 (i) tratar una material textil con una solución acuosa de 1 a 10 g/l de la formulación;

(ii) opcionalmente aclarar; y

40 (ii) secar la materia textil.

Descripción detallada de la invenciónColorantes alcoxilados

45 El colorante alcoxilado es azul o violeta. Preferentemente, el colorante alcoxilado azul o violeta proporciona un color azul o violeta a la ropa con un ángulo de tono de 250 a 345, más preferentemente 265 a 330, lo más preferentemente 270 a 300. La ropa usada para determinar el ángulo del tono es una lámina blanca de algodón tejido no mercerizada blanqueada.

50 El colorante tiene un coeficiente de extinción molar a una longitud de onda en el intervalo de 400 a 700 nm de al menos $1000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$, preferentemente mayor que $6.000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$.

55 Los colorantes alcoxilados son de la siguiente forma genérica: colorante-NR₁R₂. El grupo NR₁R₂ está unido a un anillo aromático del colorante. R₁ y R₂ se seleccionan independientemente entre cadenas de polioxialquileno que tienen 2 o más unidades repetidas y que tienen, preferentemente 2 a 20 unidades repetidas. Ejemplos de cadenas de polioxialquileno incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de glicidol, óxido de butileno y sus mezclas.

60 El colorante alcoxilado está sin carga, en contraste con los colorantes aniónicos y catiónicos, el colorante alcoxilado por sí mismo es neutro en un medio acuoso a pH 7. El colorante alcoxilado no tiene grupo sulfonatos ni carbonatos ni grupos catiónicos.

65 Una cadena de polioxialquileno preferida es [(CH₂CR₃HO)_x(CH₂CR₄HO)_yR₅] en la que $x + y \leq 5$, en que $y \geq 1$ y $z = 0$ a 5, R₃ se selecciona entre: H; CH₃; CH₂O (CH₂CH₂)₂H y sus mezclas; R₄ se selecciona entre: H; CH₂O (CH₂CH₂O)_zH y sus mezclas y R₅ se selecciona entre: H y CH₃.

Preferentemente, el colorante es un colorante de antraquinona o azoico.

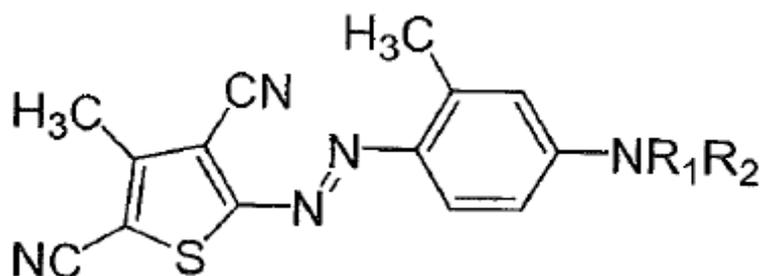
Preferentemente, el colorante alcoxlado es un colorante mono-azoico.

5 Preferentemente, el colorante alcoxlado tiene la estructura:



10 D indica un grupo aromático o heteroaromático. Preferentemente d se selecciona entre el grupo que consiste en: azotiofenos, azobenzotiazoles y azopiridonas. Los anillos aromáticos pueden estar adicionalmente sustituidos. Los más preferentemente, el colorante es un tiofeno azoico.

Lo más preferentemente el colorante se selecciona entre



15

Tensioactivo

20 La composición comprende entre 2 y 70% p de un tensioactivo, lo más preferentemente 10 a 30% p. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema tensioactivo pueden ser escogidos entre los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents" Vol. 1, by Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 by Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la actual edición de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicada por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2nd Edn., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente, los tensioactivos usados son saturados.

25

1) Tensioactivos aniónicos

30 Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden ser usados son habitualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquílicos que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, siendo usado el término alquilo para incluir la parte alquímica de radicales acilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil-sulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes superiores de C₈ a C₁₈, producidos, por ejemplo, a partir de aceite de sebo o coco, alquil-benceno C₉ a C₂₀-sulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquilo secundario lineal C₁₀ a C₁₅-benceno-sulfonatos de sodio; y alquil-gliceril-éter-sulfatos de sodio, especialmente los éteres de alcoholes superiores derivados de aceite de sebo o coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Los tensioactivos aniónicos más preferidos son lauril-éter-sulfato de sodio (SLES), de forma particularmente preferida con 1 a 3 grupos etoxi, alquil C₁₀ a C₁₅-benceno-sulfonatos de sodio y alquil C₁₂ a C₁₈-sulfatos de sodio. También son aplicables los tensioactivos como se describen en el documento EP-A-328177 (Unilever), que muestran resistencia a la desalación, los tensioactivos de alquil-poliglicósidos descritos en el documento EP-A-070074 y alquil-monoglicósidos. Las cadenas de los tensioactivos pueden ser ramificadas o lineales.

40

45 Son preferidos también los jabones. El jabón de ácido graso usado contiene preferentemente de aproximadamente 16 a aproximadamente 22 átomos de carbono, preferentemente en una configuración de cadena lineal. La contribución aniónica del jabón es preferentemente de 0 a 30% p del componente aniónico total.

Preferentemente, al menos un 50% p del tensioactivo aniónico se selecciona entre: alquil C₁₁ a C₁₅-benceno-sulfonatos de sodio y alquil C₁₂ a C₁₈-sulfatos de sodio. Incluso más preferentemente, el tensioactivo aniónico es alquil C₁₁ a C₁₅-benceno-sulfonatos de sodio.

2) Tensioactivos no iónicos

5 Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que pueden ser usados incluyen, en particular, los productos de
 10 reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes
 alifáticos, ácidos, amidas o alquil-fenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno solo o con óxido
 de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos preferidos son condensados de alquil C₆ C₂₂-óxido de etileno,
 generalmente de 5 a 25 EO, es decir, 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula y los productos de
 condensación de alcoholes lineales o ramificados, primarios o secundarios de C₈ a C₁₈ alifáticos con óxido de
 etileno, generalmente de 5 a 40 EO. Son particularmente preferidos los alquil-etoxilatos.

Mejorador de la detergencia

15 La formulación puede contener un mejorador de la detergencia.

Los materiales mejoradores de la detergencia pueden ser seleccionados entre 1) materiales secuestrantes de calcio,
 2) materiales precipitantes, 3) materiales de intercambio iónico de calcio y 4) sus mezclas.

20 Ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metales
 alcalinos como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos, como ácido etileno-diamino-tetraacético.

25 Ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia precipitantes incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de
 sodio. Preferentemente, la composición de tratamiento de lavandería comprende carbonato de sodio en el intervalo
 de 5 a 50% p, lo más preferentemente 10 a 35%. En el método, cuando se usa con una composición de tratamiento
 de lavandería granular, la solución de lavado acuosa comprende preferente 0,1 a 4 g/l de carbonato de sodio.

30 Ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia de intercambio iónico de calcio incluyen los diversos tipos de
 aluminosilicatos cristalinos o amorfos insolubles en agua, de los que las zeolitas son los ejemplos representativos
 mejor conocidos, por ejemplo, zeolita A, zeolita B (también conocida como zeolita p), zeolita C, zeolita X, zeolita Y y
 también el tipo de zeolita P descrito en el documento EP-A-0384070.

35 La composición puede contener también 0-65% de un mejorador de la detergencia o agente complejante como ácido
 etilendiaminotetraacético, ácido dietilenotriamino-pentaacético, ácido alquil-o alquencil-succínico, ácido
 nitrilotriacético y los demás mejoradores de la detergencia mencionados con posterioridad. Muchos mejoradores de
 la detergencia son también agentes estabilizantes del blanqueo debido a su capacidad de complejar iones metálicos.

La zeolita y el carbonato (carbonato que incluye bicarbonato y sesquicarbonato) son los mejoradores de la
 detergencia preferidos.

40 La composición puede contener como mejorador de la detergencia un aluminosilicato cristalino, preferentemente un
 aluminosilicato de metal alcalino, más preferentemente un aluminosilicato de sodio. Este está presente normalmente
 a un nivel de menos de 15% p. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:



45 en la que M es un catión monovalente, preferentemente sodio. Estos materiales contienen algo de agua enlazada y
 es necesario que tengan una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg CaO/g. Los
 aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO₂ en la fórmula anterior. Pueden ser
 preparados mediante reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como está ampliamente descrito en la
 50 bibliografía. La relación de tensioactivo a aluminosilicato (cuando está presente, es preferentemente mayor que 5:2,
 más preferentemente mayor que 3:1.

55 De forma alternativa o adicional a los mejoradores de detergencia de aluminosilicatos, pueden ser usados
 mejoradores de la detergencia de fosfatos. En esta técnica, el término "fosfato" abarca especies de difosfato,
 trifosfato y fosfonato. Otras formas de mejorador de la detergencia incluyen silicatos como silicatos solubles,
 metasilicatos, o silicatos en capas (por ejemplo, SKS-6 de la empresa Hoechst).

60 Preferentemente, la formulación detergente de lavandería es una formulación detergente de lavandería con
 mejoradores que no son de fosfatos, es decir, contiene menos de 1% p de fosfato.

Enzimas

65 La composición puede comprender una o más enzimas, que proporcionan rendimiento de limpieza, cuidado de telas
 y/o ventajas sanitarias.

Las enzimas especialmente contempladas incluyen proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidadas,

oxidasas, pectasas, liasas y mananasas o sus mezclas. Las lipasas más adecuadas se describen en los documentos WO 2007/087257, WO 2009/107091 y WO 2009/11258.

Agente fluorescente

5 La composición comprende preferentemente un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes son bien conocidos y están disponibles en el comercio muchos de estos agentes de contraste. Habitualmente, estos agentes fluorescentes son suministrados y usados en la forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total de agente o agentes fluorescentes usados en la composición es generalmente de
10 0,005 a 2% p, más preferentemente 0,01 a 0,1% p. Las clases preferidas de agente fluorescente son: compuestos de di-estiril-bifenilo, por ejemplo, Tinopal (marca registrada) SDS-X, compuestos de ácido diamino-estilbeno-disulfónico, por ejemplo, Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca registrada) HRH y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN. Los fluorescentes preferidos son: (4-estiril-3-sulfofenil)-2-H-naftol[1,2-d]triazol de sodio, 4,4'-bis[[[4-amilino-6-(N-metil-N-2-hidroxi-etil)-amino-1,3,5-triazin-2-il]]amino]estilbeno-2,2'-disulfonato de disodio,
15 4,4'-bis[[[4-amilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]]amino]estilbeno-2,2'-disulfonato de disodio y 4,4'-(2-sulfoestiril)bifenilo de disodio.

Perfume

20 Preferentemente, la composición comprende un perfume. El perfume está preferentemente en el intervalo de 0,001 a 3% p, preferentemente 0,1 a 1% p. Se proporcionan muchos ejemplos adecuados de perfumes en la entidad CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, publicada por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition, publicado por Schnell Publishing Co.

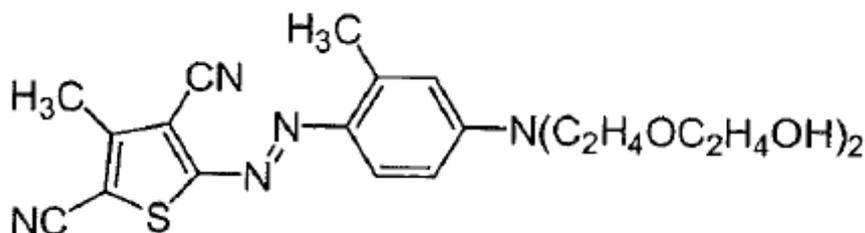
25 Es habitual que una pluralidad de componentes de perfumes estén presentes en la formulación. En las composiciones de la presente invención está previsto que haya cuatro o más, preferentemente 5 o más, más preferentemente 6 o más o incluso 7 o más componentes de perfumes diferentes.

30 En mezclas de perfumes, preferentemente 15 a 25% son fragancias de expansión rápida ("top notes"). Las fragancias de expansión rápida son definidas por by Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2): 80 [1955]). Los valores superiores preferidos se seleccionan entre aceites cítricos, linalool, acetato de linalilo, espliego, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

El perfume y el valor superior pueden ser usados para advertir la ventaja de blancura de la invención.

Parte experimental

35 Se lavaron una tela de algodón tejido, nilón-erastano tricotado (80:20) y tela de poliéster de microfibras tricotadas en una solución de lavado acuosa (agua desmineralizada) que contenía 1 g/l de tensioactivo 1 g/l de carbonato de sodio y 1 g/l de cloruro de sodio y una relación de líquido a ropas de 30:1. El sistema tensioactivo se escogió entre las diversas relaciones de alquil lineal-benceno-sulfonato (LAS): NI(7EO) que es R-(OCH₂CH₂)_nOH, en que R es una cadena alquílica de C12 a C15 y n es 7. A cada solución de lavado se añadió un colorante oscurecedor alcoxilado de forma que la solución de lavado contuviera nominalmente 0,5 ppm del colorante. El colorante oscurecedor
40 alcoxilado usado:



Después de 30 minutos de agitación, las ropas se retiraron, se aclararon y se secaron. Se repitieron entonces los lavados hasta 4 que se completaron 4 ciclos de lavado. Después del 4º lavado, se midieron los espectros de reflectancia de la ropa en un reflectómetro y el color se expresó como valores CIE L* a* b*.
50

El aumento de blancura de la ropa se expresó como el cambio en azul:

$$\Delta b = b_{\text{antes del lavado}} - b_{\text{después del lavado}}$$

55 Los resultados se proporcionan en la Tabla siguiente.

ES 2 389 707 T3

LAS:NI	Δb		
	Nilón-elastano	Poliéster	Algodón
0:100	6,9	2,3	3,2
25:75	5,9	2,0	2,8
50:50	4,9	1,9	3,0
75:25	4,3	1,9	2,9
100:0	3,5	1,8	3,0

El colorante se deposita a partir de todos los sistemas tensioactivos. Hay un mayor depósito para las telas sintéticas a partir de los sistemas tensioactivos con niveles superiores de tensioactivos aniónicos.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación detergente de lavandería, que comprende:

5 (i) de 0,0001 a 0,01% p de un colorante alcoxilado sin carga azul o violeta; y

(ii) de 2 a 70% p de un tensioactivo seleccionado entre tensioactivos aniónicos y no iónicos, en que la relación en peso de tensioactivo aniónico:no iónico es de 50:50 a 0:100.

10 2. Una formulación detergente de lavandería según la reivindicación 1, en la que la relación en peso de tensioactivo aniónico:no iónico es de 40:60 a 0:100.

3. Una formulación detergente de lavandería según la reivindicación 2, en la que la relación en peso de tensioactivo aniónico:no iónico es de 25:75 a 0:10.

15 4. Una formulación detergente de lavandería como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que los tensioactivos aniónicos se seleccionan entre: lauril-éter-sulfato de sodio (SLES) con 1 a 3 grupos etoxi; alquil C₁₁ a C₁₅-benceno-sulfonatos de sodio, alquil C₁₂ a C₁₈-sulfatos de sodio y jabón.

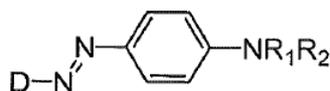
20 5. Una formulación detergente de lavandería como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que al menos un 50% p del tensioactivo aniónico se selecciona entre: alquil C₁₀ a C₁₅-benceno-sulfonatos de sodio y alquil C₁₂ a C₁₈-sulfatos de sodio.

25 6. Una formulación detergente de lavandería como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que el tensioactivo no iónico es un etoxilato de alquilo.

30 7. Una formulación detergente de lavandería como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el colorante alcoxilado es de la forma colorante-NR₁R₂, en que el grupo NR₁R₂ está unido a un anillo aromático del colorante y R₁ y R₂ se seleccionan independientemente entre cadenas de polioxialquileo que tienen 2 o más unidades repetidas.

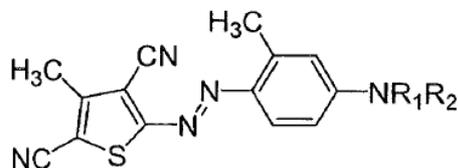
8. Una formulación detergente de lavandería como se define en la reivindicación 7, en la que el colorante es un colorante de antraquinona o azoico.

35 9. Una formulación detergente de lavandería como se define en la reivindicación 8, en la que el colorante alcoxilado es de la estructura:



40 en la que D es un grupo aromático o heteroaromático.

10. Una formulación detergente de lavandería como se define en la reivindicación 9, en la que el colorante es:



45 11. Una formulación detergente de lavandería como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la formulación detergente de lavandería es granular.

12. Un método doméstico para tratar una materia textil de lavandería, comprendiendo el método las etapas de:

50 (i) tratar una material textil con una solución acuosa de 1 a 10 g/l de la formulación como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores;

(ii) opcionalmente aclarar; y

55 (iii) secar la materia textil.