

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 470**

51 Int. Cl.:

C09B 69/10 (2006.01)

C11D 3/40 (2006.01)

D06L 3/12 (2006.01)

D06P 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2010** **E 10703043 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013** **EP 2406327**

54 Título: **Formulaciones de polímeros con tinte**

30 Prioridad:

12.03.2009 EP 09155034

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.12.2013

73 Titular/es:

**UNILEVER NV (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**BATCHELOR, STEPHEN NORMAN;
BIRD, JAYNE MICHELLE;
CHEN, WEI;
JOYCE, SUSAN BARBARA;
TAO, QINGSHENG y
WANG, JINFANG**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 435 470 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

Formulaciones de polímeros con tinte

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al suministro de tintes a materiales textiles.

Antecedentes de la invención

10 El documento WO 2005/003274, de Unilever, da a conocer que pueden incluirse tintes de sombreado en formulaciones de detergente para potenciar la blancura de las prendas de vestir.

15 El documento WO 2006/055787, de Proctor y Gamble, describe tintes reactivos unidos a éter de celulosa en formulaciones para el lavado de ropa. El grupo reactivo funcional del tinte reacciona con grupos OH, SH o NH₂ del polímero mediante una reacción de adición o sustitución que produce un enlace covalente. El polímero debe contener estos grupos para que se produzca la reacción. Los tintes reactivos usados están cargados negativamente. El beneficio de sombreado se encuentra predominantemente en prendas de vestir celulósicas.

20 Los documentos WO 2006/055843, WO 2007/087252, WO 2008/091524 y WO 2008/100445 (todos de Milliken) describen tintes ligados a grupos poliéter por medio de un grupo amina colgante en un anillo aromático, para su uso en formulaciones para el lavado de ropa. El beneficio de sombreado se encuentra predominantemente en prendas de vestir celulósicas.

25 El documento WO 2008/009579 (Ciba) da a conocer cadenas de polímero con tintes cargados catiónicos colgantes para su uso en el teñido del cabello.

El documento US 3926830 da a conocer indicadores de tintes que están ligados a polímeros; los indicadores de tintes están cargados. El uso de los indicadores de tintes poliméricos es para la coloración de agua.

30 El documento EP 0128619 da a conocer el uso de polímeros con tinte de estireno insoluble.

Los documentos WO 2005/068598 y WO 2005/068596 dan a conocer Liquitint Violet CT para su uso en el lavado de ropa. Solo se da a conocer Liquitint Violet CT en el documento WO 2005/068598 como colorante polimérico y, a partir de los ejemplos, puede sombrear el algodón.

35 Sería deseable tener un tinte polimérico que se deposite en materiales textiles tanto de algodón como de poliéster, que se encuentran en cargas de lavado domésticas.

40 Sumario de la invención

Los polímeros con tinte de la presente invención se depositan en materiales textiles tanto de algodón como de poliéster.

45 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de detergente que comprende desde el 2 hasta el 70% en peso de un tensioactivo junto con desde el 0,0001 hasta el 10% en peso, preferiblemente del 0,01 al 1% en peso, de un polímero con tinte de peso molecular de al menos 500, en el que el polímero con tinte puede obtenerse mediante la polimerización de:

50 (a) un monómero de tinte, siendo el monómero de tinte un alqueno no cargado unido covalentemente a un tinte, teniendo el monómero de tinte un coeficiente de extinción molar a una longitud de onda en el intervalo de 400 a 700 nm de al menos 1000 mol⁻¹ L cm⁻¹, preferiblemente mayor de 4000 mol⁻¹ L cm⁻¹, y

55 (b) uno o más comonómero(s) de alqueno adicional(es), teniendo el/los monómero(s) de alqueno un coeficiente de extinción molar a una longitud de onda en el intervalo de 400 a 700 nm que es inferior a 100 mol⁻¹ L cm⁻¹, preferiblemente inferior a 10 mol⁻¹ L cm⁻¹.

El polímero con tinte se obtiene (se forma) mediante polimerización de números enteros de (a) y (b) tal como se detalla anteriormente.

60 En otro aspecto, la presente invención proporciona un método doméstico de tratamiento de un tejido, comprendiendo el método las etapas de:

65 (i) tratar un tejido con una disolución acuosa del polímero con tinte, comprendiendo la disolución acuosa desde 10 ppb hasta 100 ppm del polímero con tinte; y, desde 0,0 g/l hasta 3 g/l, preferiblemente de 0,3 a 2 g/l, de un tensioactivo;

(ii) aclarar opcionalmente; y

(iii) secar el tejido.

5 Tal como se describe en el presente documento, la composición de detergente es lo más preferiblemente una composición de detergente granular.

10 MONÓMERO DE TINTE

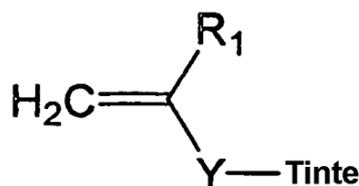
El monómero de tinte es una molécula orgánica que cuando se disuelve en un disolvente orgánico tiene un coeficiente de extinción de absorción molar de $1000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, preferiblemente mayor de $4000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ a una longitud de onda en el intervalo de 400-700 nm, preferiblemente 500-650 nm, lo más preferiblemente 540-600 nm.

15 Los coeficientes de absorción molar se miden preferiblemente en un disolvente orgánico, preferiblemente propan-2-ol, usando una célula de 1, 5 ó 10 cm.

El monómero de tinte no está cargado en disolución acuosa a un pH en el intervalo de desde 7 hasta 11. El monómero de tinte carece de grupos solubilizantes polares. En particular, el monómero de tinte no contiene ningún grupo ácido sulfónico (SO_3^-), ácido carboxílico (CO_2^-) o amonio cuaternario.

El tinte se selecciona de tintes orgánicos seleccionados de las siguientes clases de cromóforos: antraquinona, azoico y metino, lo más preferiblemente antraquinona y monoazoico. Se describen tintes en Industrial Dyes (K.Hunger ed, Wiley VCH 2003, ISBN 3-527-30426-6).

25 Preferiblemente, el monómero de tinte es de la forma:



30 en la que Y es un grupo puente orgánico que conecta covalentemente un tinte al resto alqueno del monómero de tinte y R_1 se selecciona de: H; alquilo; arilo; halógeno; éster; amida de ácido; y CN.

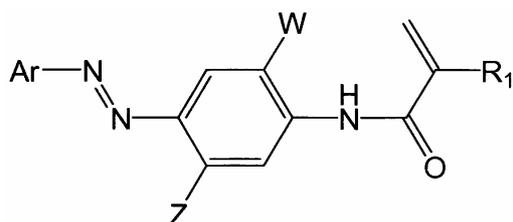
Cuando R_1 es un grupo fenilo o bencilo, el grupo aromático no está sustituido con OH.

35 Preferiblemente, la conexión más directa (Y) de un grupo aromático del tinte al carbono del alqueno que porta R_1 está separada por de 1 a 8 átomos, lo más preferiblemente de 3 a 6; los átomos se seleccionan preferiblemente de: C; N; O; y S. El alqueno también puede estar conectado directamente al tinte y, en este caso, Y está ausente.

40 Preferiblemente, el grupo puente orgánico (Y) se selecciona de: $-\text{CONR}_4-$, $-\text{NR}_4\text{CO}-$, $-\text{COOR}_4-$, $-\text{NR}_4-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{NR}_4-$, $-\text{N}(\text{COR}_4)-$ y $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}_4)-$, en los que R_4 se selecciona de H, grupos alquilo C1-C6 ramificados o lineales, fenilo y bencilo, en los que R_4 tienen de 0 a 1 unidades de separación seleccionadas de: $-\text{O}-$; $-\text{S}-$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$; $-\text{OC}(\text{O})-$; y una amina. Lo más preferiblemente, el grupo puente orgánico es $-\text{CONR}_4-$. Lo más preferiblemente, en los que R_4 se selecciona: de H y Me. Preferiblemente, el grupo Y se une directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático del tinte.

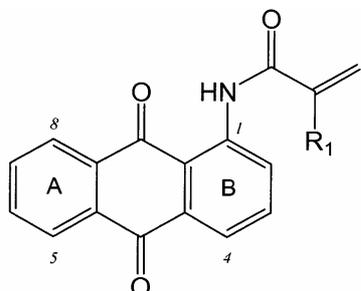
45 R_1 se selecciona preferiblemente de: H; Me; Et; Pr; cadenas de CO_2 (alquilo C1-C4 ramificado y lineal); fenilo; bencilo; CN; Cl; y F. Lo más preferiblemente R_1 es H o Me.

50 Un monómero de tinte preferido es de la forma:



en la que Ar es un grupo aromático o heteroaromático y Z se selecciona de: H; CH₃; Cl; y NHCOCH₃ y W se selecciona de H; CH₃O; C₂H₅O; y Cl.

5 Otro monómero de tinte preferido es de la forma:



10 en la que los anillos A y B están sustituidos adicionalmente. Los grupos preferidos incluyen NH₂, NHA_r, NHR₅, NR₅R₆, OH, Cl, Br, CN, OAr, NO₂, SO₂OAr, CH₃ y NHCOC(R1)=CH₂, en los que R₅ y R₆ se seleccionan independientemente de alquilo C₁-C₈ ramificado, cíclico o lineal que puede estar sustituido con OH, OMe, Cl o CN.

15 Lo más preferiblemente el tinte se sustituye en la posición 4, 5 u 8 con al menos uno de los grupos seleccionados de NH₂, NHA_r y NHR₅, NR₅R₆, Lo más preferiblemente, cuando los grupos OH y NO₂ presentes están en posición 4, 5 u 8 y están presentes no más de 2 grupos NO₂.

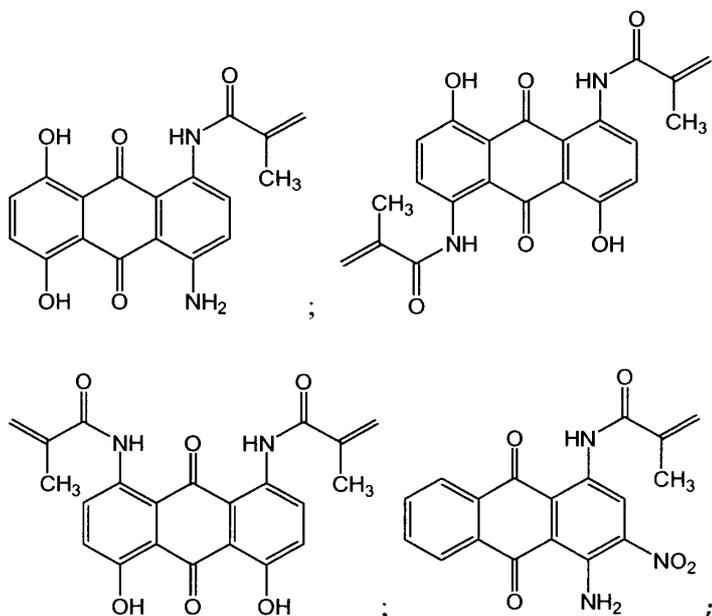
20 Pueden prepararse tintes adecuados pueden prepararse mediante acilación de un NH₂ de un tinte disperso de antraquinona, preferiblemente seleccionado de: azul disperso 1; azul disperso 5; azul disperso 6; azul disperso 9; azul disperso 19; azul disperso 28; azul disperso 40; azul disperso 56; azul disperso 60; azul disperso 81; violeta disperso 1; violeta disperso 4 y violeta disperso 8.

Un ejemplo adicional de un tinte adecuado es azul disperso 7.

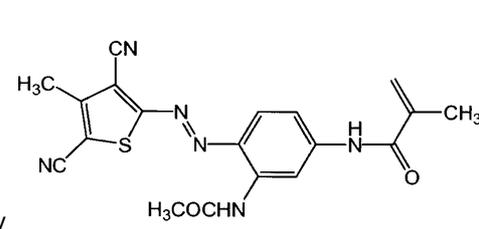
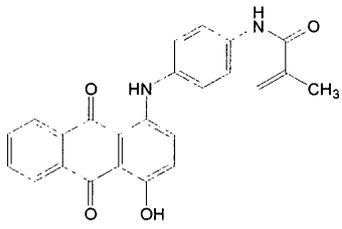
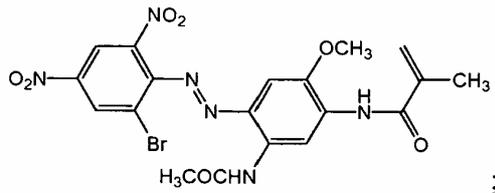
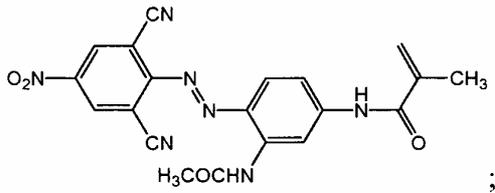
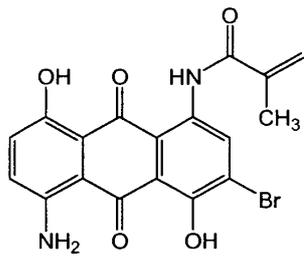
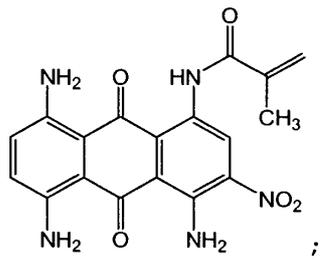
25 El monómero de tinte puede estar sustituido adicionalmente con grupos orgánicos no cargados que tienen un peso molecular total de menos de 400. Se seleccionan grupos orgánicos no cargados preferidos de: NHCOCH₃; CH₃; C₂H₅; CH₃O; C₂H₅O; amina; Cl; F; Br; I; NO₂; CH₃SO₂; y CN.

30 Se trata la síntesis de una variedad de monómeros de tinte en los documentos US4943617 (BASF), US5055602 (Bausch and Lomb) WO 2005/021663 (Eastman), US5362812 (3M).

Los monómeros de tinte adecuados y preferidos incluyen:



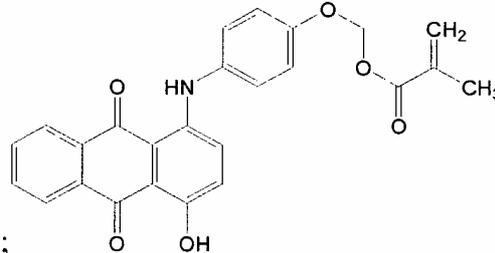
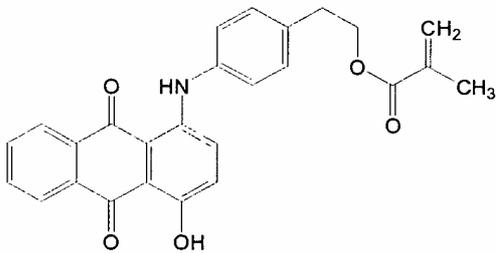
35



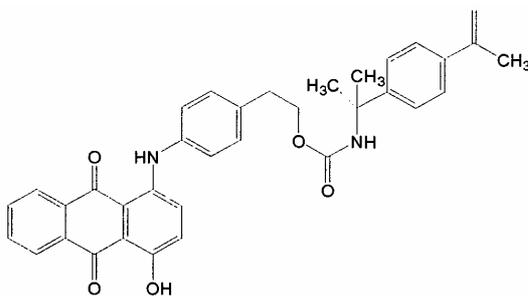
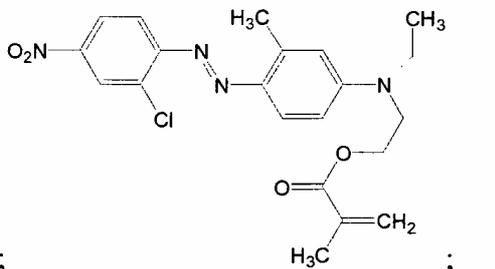
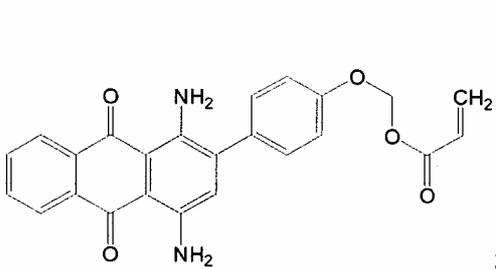
5

; y

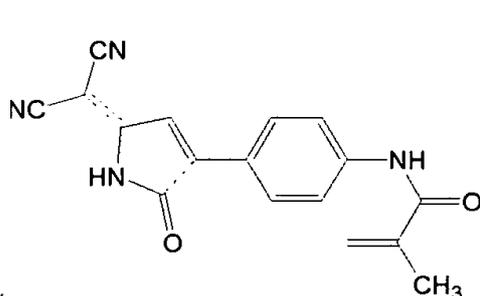
Ejemplos adicionales de monómeros de tinte son:



10



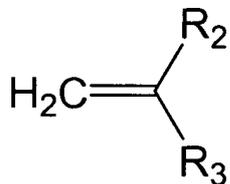
; y



COMONÓMEROS DE ALQUENO

El comonomero es preferiblemente de la forma:

5



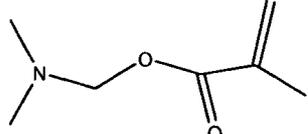
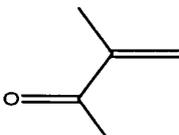
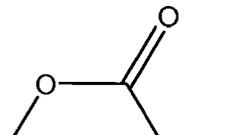
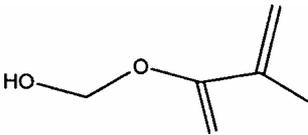
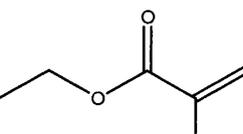
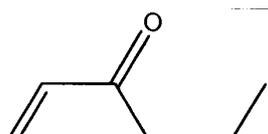
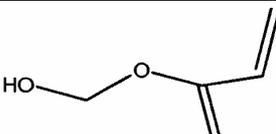
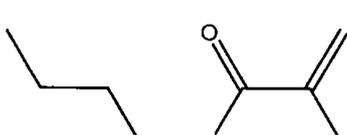
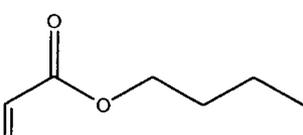
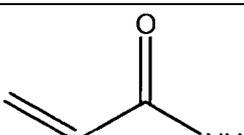
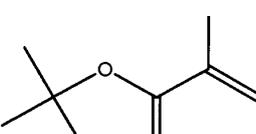
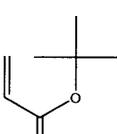
en la que R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de:

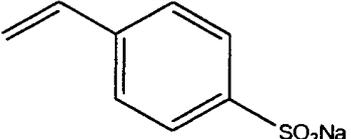
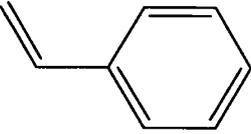
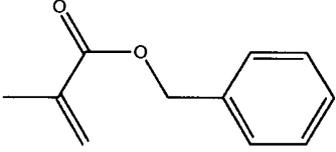
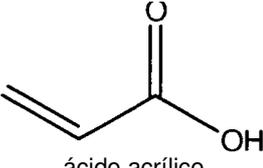
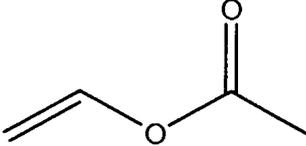
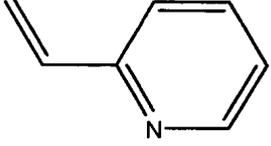
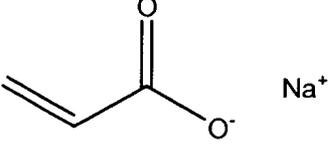
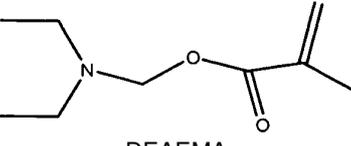
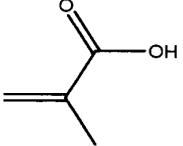
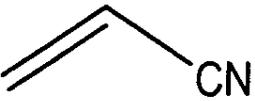
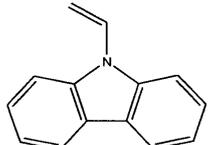
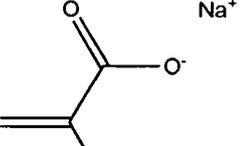
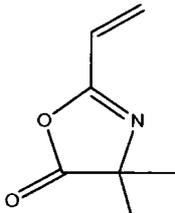
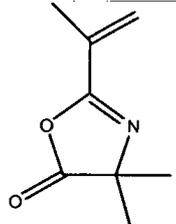
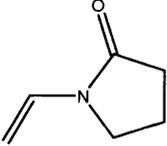
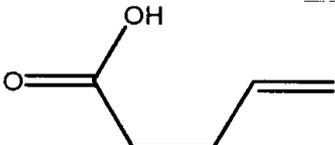
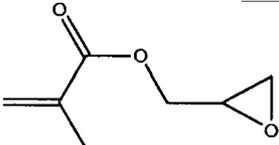
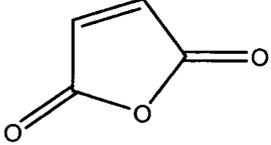
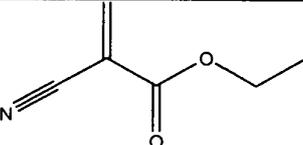
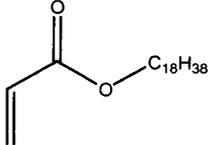
- 10 H, cadenas de alquilo C₁-C₈ ramificado, cíclico y lineal, C(O)OH, cadenas de CO₂(alquilo C₁-C₁₈ ramificado y lineal), -C(O)N (C₁-C₁₈)₂; -C(O)N(C₁-C₁₈)H; -C(O)NH₂; grupo heteroaromático, fenilo, bencilo, poliéter, ciano, Cl y F. Cuando se especifica C₁-C₁₈ un intervalo preferido es de C₁ a C₄.

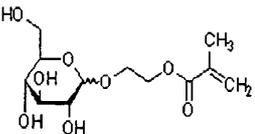
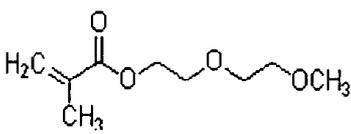
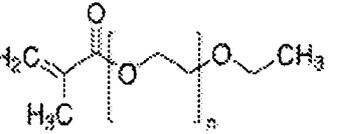
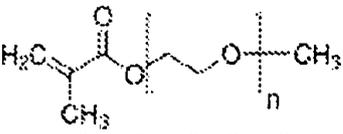
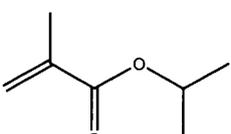
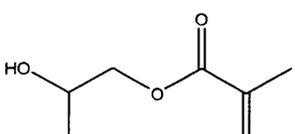
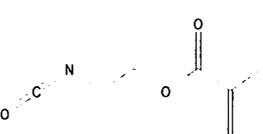
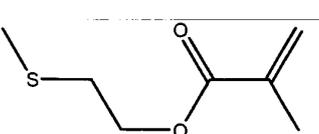
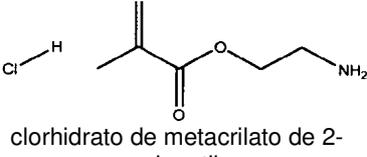
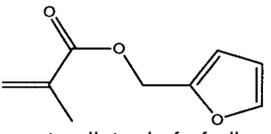
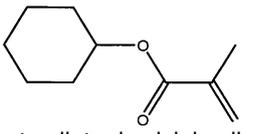
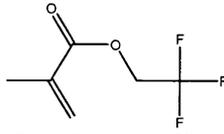
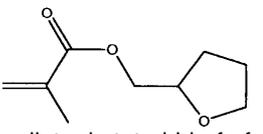
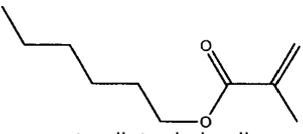
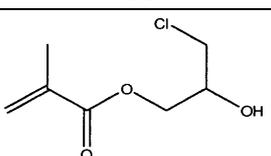
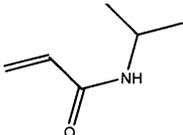
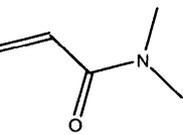
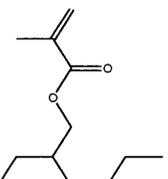
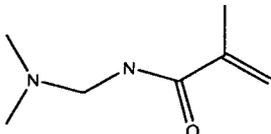
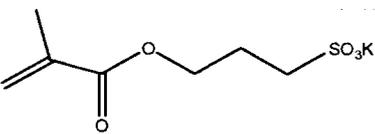
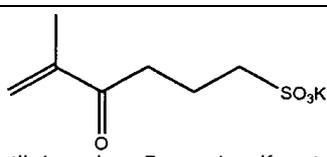
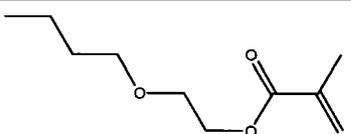
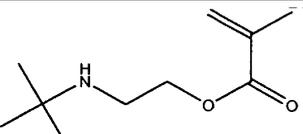
- 15 El R₂ y R₃ del comonomero puede estar sustituido adicionalmente con grupos orgánicos cargados y no cargados que tienen un peso molecular total de menos de 400. Se seleccionan grupos orgánicos no cargados preferidos de: NHCOCH₃, CH₃, C₂H₅, OH, CH₃O, C₂H₅O, amina, Cl, F, Br, I, NO₂, CH₃SO₂ y CN.

- 20 Las cadenas de alquilo, bencilo y fenilo pueden estar sustituidas con grupos orgánicos adicionales seleccionados de: OH; F; Cl; alcoxilo (preferiblemente OCH₃), SO₃⁻, COOH, amina, amina cuaternaria, amida de ácido y éster. Cuando están presentes grupos fenilo o bencilo, el grupo aromático no está sustituido con OH.

Se incluyen ejemplos de comonomeros adecuados. Se indican los comonomeros preferidos.

 <p>DMAEMA preferido</p>	 <p>metacrilato de metilo</p>	 <p>acrilato de metilo</p>
 <p>HEMA preferido</p>	 <p>metacrilato de etilo</p>	 <p>acrilato de etilo</p>
 <p>HEA preferido</p>	 <p>metacrilato de butilo</p>	 <p>acrilato de butilo</p>
 <p>acrilamida preferida</p>	 <p>metacrilato de t-butilo</p>	 <p>acrilato de t-butilo</p>

 <p>4-vinilbencenosulfonato de sodio</p> <p>preferido</p>	 <p>estireno</p>	 <p>metacrilato de bencilo</p>
 <p>ácido acrílico</p> <p>preferido</p>	 <p>acetato de vinilo</p>	 <p>vinilpiridina</p>
 <p>ácido acrílico de sodio</p> <p>preferido</p>	 <p>DEAEMA</p> <p>preferido</p>	 <p>4-vinilfenol</p>
 <p>ácido metacrílico</p> <p>preferido</p>	 <p>acrilonitrilo</p>	 <p>9-vinil-9H-carbazol</p>
 <p>ácido metacrílico de sodio</p> <p>preferido</p>	 <p>4,4-dimetil-2-vinloxazol-5(4H)-ona</p>	 <p>4,4-dimetil-2-(prop-1-en-2-il)oxazol-5(4H)-ona</p>
 <p>vinilpirrolidona</p> <p>preferida</p>	 <p>ácido 4-pentenoico</p>	 <p>metacrilato de glicidilo</p>
 <p>anhídrido maleico</p>	 <p>2-cianoacrilato de etilo</p>	 <p>acrilato de estearilo</p>

 <p>metacrilato de glucosiloxietilo</p>	 <p>metacrilato de di(etilenglicol) metil éter</p>	 <p>metacrilato de poli(etilenglicol) etil éter</p>
 <p>metacrilato de poli(etilenglicol) metil éter</p>	 <p>metacrilato de isopropilo</p>	 <p>metacrilato de 2-hidroxiopropilo</p>
 <p>metacrilato de 2-isocianatoetilo</p>	 <p>metacrilato de 2-(metiltio)etilo</p>	 <p>clorhidrato de metacrilato de 2-aminoetilo</p> <p>preferido</p>
 <p>metacrilato de furfurilo</p>	 <p>metacrilato de ciclohexilo</p>	 <p>metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo</p>
 <p>metacrilato de tetrahidrofurfurilo</p>	 <p>metacrilato de hexilo</p>	 <p>metacrilato de 3-cloro-2-hidroxiopropilo</p>
 <p>N-isopropilacrilamida</p> <p>preferido</p>	 <p>N,N-dimetilacrilamida</p> <p>preferido</p>	 <p>metacrilato de 2-etilhexilo</p>
 <p>2-(dimetilamino)etilmetacrilamida</p> <p>preferido</p>	 <p>metacrilato potásico de 3-sulfopropilo</p> <p>preferido</p>	 <p>5-metil-4-oxohex-5-eno-1-sulfonato de potasio</p> <p>preferido</p>
 <p>metacrilato de 2-butoxietilo</p>	 <p>metacrilato de 2-(terc-butilamino)etilo</p>	

Se usan mezclas de comonómeros, y >50% en peso, más preferiblemente >80% en peso, de los comonómeros se seleccionan de comonómeros que tienen un peso molecular de menos de 300 y contienen un grupo amina.

Preferiblemente, el polímero con tinte es de un color azul o violeta. Preferiblemente, el polímero con tinte da un color azul o violeta a la tela con un ángulo de tono de 250-345, más preferiblemente de 265 a 330, lo más preferiblemente de 270 a 300. La tela usada para determinar el ángulo de tono es tejido para sábanas de algodón tejido no mercerizado blanqueado de color blanco.

El polímero se prepara mediante copolimerización del monómero de tinte con comonómeros orgánicos insaturados adecuados.

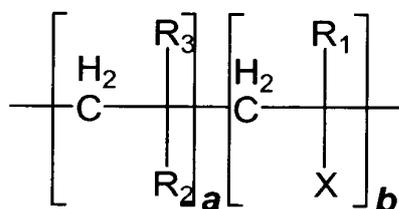
10 Preferiblemente, el polímero contiene del 0,1 al 30% molar de unidades de monómeros de tinte, preferiblemente del 2 al 15% molar.

15 Los monómeros dentro del polímero pueden estar dispuestos de cualquier manera adecuada. Por ejemplo como copolímeros alternos presentan regularmente residuos de monómero alternos; los copolímeros periódicos tienen tipos de residuo de monómero dispuestos en una secuencia de repetición; los copolímeros al azar tienen una secuencia al azar de tipos de residuo de monómero; los copolímeros estadísticos tienen residuos de monómero dispuestos según una norma estadística conocida; los copolímeros de bloque tienen dos o más subunidades de homopolímero ligadas mediante enlaces covalentes. El polímero debe tener un peso molecular de 500 y mayor, preferiblemente 2000 y mayor, preferiblemente 5000 y mayor. En este contexto el peso molecular es el peso molecular promedio en número. Éste es la media aritmética habitual de los pesos moleculares de las macromoléculas individuales. Se determina midiendo el peso molecular de j moléculas de polímero, sumando los pesos y dividiendo por j . Se determinan los pesos moleculares mediante cromatografía de permeación en gel.

25 Se prefiere que el polímero con tinte sea soluble en disolución de tensioactivos. Específicamente que en disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio 1 g/l a pH=7 el polímero con tinte tenga una solubilidad de más de 1 mg/l, preferiblemente mayor de 10 mg/l. Se potencia la solubilidad en agua mediante la presencia de grupos hidroxilo, amino y grupos cargados en el polímero, preferiblemente grupos cargados aniónicos.

Preferiblemente el polímero es de la forma:

30



en la que $X = Y$ -Tinte.

35 Preferiblemente, a es mayor que b ($a > b$). Más preferiblemente la razón $a:b$ es de desde 99,9:0,1 hasta 70:30.

Se prefiere que el polímero con tinte tenga un peso molecular promedio en número en el intervalo de desde 500 hasta 500000, preferiblemente desde 1000 hasta 100000, más preferiblemente de 5000 a 50000.

40 Para la adición a una formulación granular el tinte polimérico puede añadirse a la suspensión que va a secarse por pulverización o preferiblemente añadirse por medio de gránulos dosificados posteriormente.

45 En una realización preferida, se mezcla el tinte polimérico en polvo obtenido a partir de la síntesis de tinte polimérico con Na_2SO_4 o NaCl o una base granular preparada previamente o una formulación de detergente completa para dar una mezcla del 0,1 al 20% en peso de tinte polimérico. Entonces se mezcla esta mezcla seca en la formulación granular. El tinte polimérico en polvo se forma preferiblemente secando una suspensión líquida o una disolución del tinte, por ejemplo mediante secado a vacío, liofilización, secado en secadoras de tambor, Spin Flash® (Anhidro), pero lo más preferiblemente mediante secado por pulverización. El tinte polimérico en polvo puede molerse antes, durante o después de la preparación de la suspensión. Esta molienda se logra preferiblemente en molinos, tales como por ejemplo molinos de bolas, oscilantes, de perlas o de arena, o en amasadoras.

50 Pueden añadirse otros componentes tales como dispersantes o sales de metales alcalinos a la suspensión líquida. El tinte polimérico en polvo contiene preferiblemente del 20 al 100% en peso del tinte.

55 Preferiblemente, el tinte polimérico en polvo tiene un tamaño de partícula promedio, APS, de desde 0,1 hasta 300 micrómetros, preferiblemente de 10 a 100 micrómetros. Preferiblemente, esto es tal como se mide mediante un analizador del tamaño de partícula por difracción laser, preferiblemente un instrumento Malvern HP con una lente de 100 mm.

TENSIOACTIVO

La composición comprende entre el 2 y el 70 por ciento en peso de un tensioactivo, lo más preferiblemente del 10 al 30% en peso. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema de tensioactivos pueden elegirse 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. Preferiblemente los tensioactivos usados están saturados.

Los compuestos de detergente no iónico 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 o bien solo o bien con óxido de propileno. Los compuestos de detergente no iónico específicos son condensados de óxido de etileno-alquilfenol C₆ a C₂₂, generalmente de 5 a 25 OE, es decir de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes alifáticos C₈ a C₁₈ primarios o lineales o ramificados secundarios con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 OE.

Los compuestos de detergente aniónico adecuados que pueden usarse habitualmente son sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la parte de alquilo de radicales acilo superiores. Los ejemplos de compuestos de detergente aniónico sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos mediante sulfatación de alcoholes C₈ a C₁₈ superiores, producidos por ejemplo a partir de aceite de sebo o de coco, alquil C₉ a C₂₀ bencensulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil lineal secundario C₁₀ a C₁₅ bencensulfonatos de sodio; y sulfatos sódicos de alquil gliceril éter, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados de aceite de sebo o de coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Los compuestos de detergente aniónico preferidos son alquil C₁₁ a C₁₅ bencensulfonatos de sodio y sulfatos sódicos de alquilo C₁₂ a C₁₈. También son aplicables tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestra resistencia a la precipitación con sales, los tensioactivos de alquilpoliglucósido descritos en el documento EP-A-070 074, y alquilmonoglucósidos.

Sistemas de tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos de detergente aniónico con no iónico, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos indicados en el documento EP-A-346 995 (Unilever). Se prefiere especialmente el sistema de tensioactivos que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario C₁₆ a C₁₈ junto con un etoxilato de 3 a 7 OE de alcohol primario C₁₂ a C₁₅.

El detergente no iónico está presente preferiblemente en cantidades mayores del 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 desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 40% en peso del sistema de tensioactivos.

En otro aspecto que también se prefiere que el tensioactivo pueda ser catiónico de manera que la formulación sea un acondicionador de material textil.

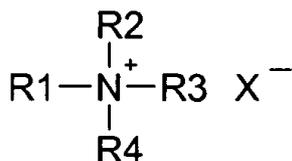
COMPUESTO CATIONICO

Cuando la presente invención se usa como acondicionador de material textil, necesita contener un compuesto catiónico.

Los más preferidos son compuestos de amonio cuaternario.

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

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



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 su uso con la presente invención son los amonios cuaternarios de la estructura anterior en la que R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de cadena de alquilo o alquenilo de C_{12} a C_{22} ; R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo C_1 a C_4 y X^- es un anión compatible.

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

10 Se dan a conocer otros compuestos de amonio cuaternario adecuados en el documento EP 0 239 910 (Proctor and Gamble).

Se prefiere si la razón de tensioactivo catiónico con respecto a no iónico es de desde 1:100 hasta 50:50, más preferiblemente de 1:50 a 20:50.

15 El compuesto catiónico puede estar presente de desde el 1,5% en peso hasta el 50% en peso del peso total de la composición. Preferiblemente el compuesto catiónico puede estar presente de desde el 2% en peso hasta el 25% en peso, un intervalo de composición más preferido es de desde el 5% en peso hasta el 20% en peso.

20 El material suavizante está presente preferiblemente en una cantidad de desde el 2 hasta el 60% en peso de la composición total, más preferiblemente desde el 2 hasta el 40%, lo más preferiblemente de desde el 3 hasta el 30% en peso.

Opcionalmente la composición comprende una silicona.

25 AGENTES ADYUVANTES O COMPLEJANTES

Pueden seleccionarse materiales adyuvantes de 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales precipitantes, 3) materiales de intercambio iónico de calcio y 4) mezclas de los mismos.

30 Los ejemplos de materiales adyuvantes secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos, tales como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos, tales como ácido de etilendiaminatetraacético.

Los ejemplos de materiales adyuvantes precipitantes incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio.

35 Los ejemplos de materiales adyuvantes de intercambio iónico de calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos cristalinos o amorfos insoluble en agua, de los cuales las zeolitas son los representantes mejor conocidos, por ejemplo zeolita A, zeolita B (también conocida como zeolita P), zeolita C, zeolita X, zeolita Y y también la zeolita de tipo P tal como se describe en el documento EP-A-0.384.070.

40 La composición también puede contener el 0-65% de un agente adyuvante o complejante tal como ácido etilendiamintetraacético, ácido dietilentriammina-pentaacético, ácido alquil- o alquenilsuccínico, ácido nitrilotriacético o los otros adyuvantes mencionados a continuación. Muchos adyuvantes también son agentes estabilizantes del blanqueo en virtud de su habilidad para complejar iones metálicos.

45 Zeolita y carbonato (carbonato (incluyendo bicarbonato y sesquicarbonato) son adyuvantes preferidos.

La composición puede contener como adyuvante un aluminosilicato cristalino, preferiblemente un aluminosilicato de metal alcalino, más preferiblemente un aluminosilicato de sodio. Éste está presente normalmente a un nivel de menos del 15% en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:

50 $0,8-1,5 M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 0,8-6 SiO_2$

en la que M es un catión monovalente, preferiblemente sodio. Estos materiales contienen algo de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio iónico de calcio de al menos de 50 mg de CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO_2 en la fórmula anterior. Pueden prepararse fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, tal como se describe ampliamente en la bibliografía. La razón de tensioactivos con respecto a aluminosilicato (cuando está presente) es preferiblemente mayor de 5:2, más preferiblemente mayor de 3:1.

60 Alternativamente, o adicionalmente a los adyuvantes de aluminosilicato, pueden usarse adyuvantes de fosfato. En esta técnica el término 'fosfato' abarca especies de difosfato, trifosfato y fosfonato. Otras formas de adyuvante incluyen silicatos, tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos estratificados (por ejemplo SKS-6 de Hoechst).

65 Preferiblemente, la formulación de detergente para el lavado de ropa es una formulación de detergente para el lavado de ropa sin adyuvante de fosfato, es decir, contiene menos del 1% en peso de fosfato.

AGENTE FLUORESCENTE

La composición preferiblemente comprende un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes se conocen bien y muchos de tales agentes fluorescentes están disponibles comercialmente. Habitualmente, 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 de desde el 0,005 hasta el 2% en peso, más preferiblemente del 0,01 al 0,1% en peso. Clases preferidas de agente que fluoresce son: compuestos de di-estirilbifenilo, por ejemplo Tinopal (marca comercial) CBS-X, compuestos de ácido diaminaestilbenodisulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca comercial) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN. Agentes que fluorescen preferidos son: 2(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxi)etil]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.

Se prefiere que la disolución acuosa usada en el método tenga un agente que fluoresce presente. Cuando está presente un agente que fluoresce en la disolución acuosa usada en el método, está preferiblemente en el intervalo de desde 0,0001 g/l hasta 0,1 g/l, preferiblemente de 0,001 a 0,02 g/l.

PERFUME

Preferiblemente, la composición comprende un perfume. El perfume está preferiblemente en el intervalo de desde el 0,001 hasta el 3% en peso, lo más preferiblemente del 0,1 al 1% en peso. Se proporcionan muchos ejemplos adecuados de perfumes en la CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, publicada por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80^a edición anual, publicado por Schnell Publishing Co.

Es corriente que una pluralidad de componentes de perfume estén presentes en una formulación. En las composiciones de la presente invención está previsto que haya cuatro o más, preferiblemente cinco o más, más preferiblemente seis o más o incluso siete o más componentes de perfume diferentes.

En las mezclas de perfume, preferiblemente del 15 al 25% en peso son notas de cabeza. Las notas de cabeza se definen por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Se seleccionan notas de cabeza preferidas de aceites de limón, linalol, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

El perfume y la nota de cabeza pueden usarse para señalar el beneficio de blancura de la invención.

Se prefiere que la composición de tratamiento para el lavado de ropa no contenga un blanqueador de peróxido, por ejemplo, percarbonato de sodio, perborato de sodio y perácido. Se prefiere que la composición de tratamiento para el lavado de ropa no contenga blanqueador hipoclorito.

POLÍMEROS

La composición puede comprender uno o más polímeros. Ejemplos son carboximetilcelulosa, poli(etilenglicol), poli(alcohol vinílico), policarboxilatos tales como poliacrilatos, copolímeros de ácido acrílico/maleico y copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

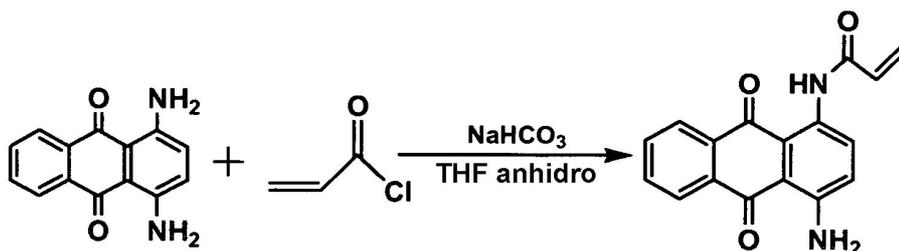
Los polímeros presentes para evitar la deposición de tinte, por ejemplo poli(vinilpirrolidona), poli(N-óxido de vinilpiridina) y poli(vinilimidazol), preferiblemente están ausentes de la formulación.

ENZIMAS

La composición de tratamiento para el lavado de ropa puede contener una enzima. Se dan a conocer enzimas preferidas en los documentos WO 2007/087243 y WO 2007/087257.

EjemplosEjemplo 1: Síntesis de monómero de tinte

Esquema de reacción:

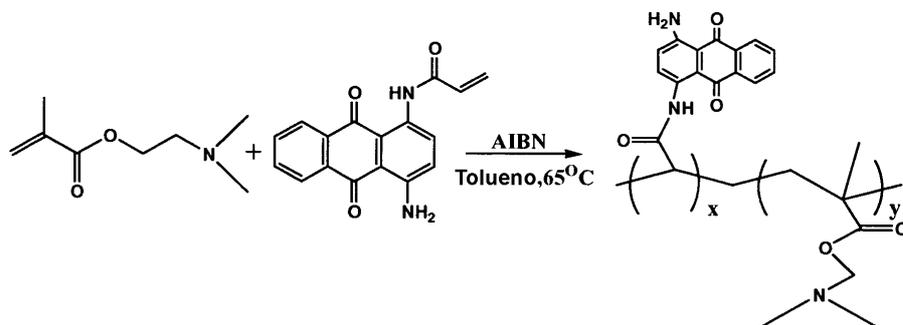


Se adquirió 1,4-diaminoantraquinona (DAQ) de Aldrich, (calidad técnica del 90%) y se usó tal como se suministró.

- 5 Se preparó el monómero de tinte mediante la reacción de DAQ (1,4-diaminoantraquinona) y Ac (cloruro de acrilóilo) en presencia de dicarbonato de sodio. Se cargó una mezcla de 150 ml de THF anhidro, 1 g de DAQ y 0,6 g de dicarbonato de sodio en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml equipado con un condensador, un embudo de goteo y una barra agitadora magnética. Entonces se mantuvo el matraz a T.A. mientras se añadían 0,38 g de Ac disuelto en 5 ml de THF anhidro desde el embudo de goteo durante 3 h. Se agitó la mezcla de reacción a 25°C durante otras 20 h. Se filtró la mezcla de reacción para eliminar los sólidos insolubles producidos durante el procedimiento de reacción 20 h más tarde, se secó la disolución transparente usando medidor de presión reducida por evaporación rotatoria, entonces se obtuvo polvo de color violeta y se lavó con agua tres veces, se secó completamente el polvo a vacío a 60°C durante 24 h. Se confirmó la estructura de DAQ-AC usando RMN y se mostró que se había completado la reacción hasta más del 88%. En consecuencia, más del 88% de las antraquinonas contenían uno de los grupos $\text{NHCOCH}=\text{CH}_2$.

Ejemplo 2: Síntesis de polímeros que contienen tinte

Esquema de reacción:



- 25 Se cargó una disolución de 3 g de metacrilato dimetilaminoetil (DMAEMA), 0,03 g de DAQ-Ac y 0,06 g de AIBN en 10 ml de tolueno en un tubo de dos bocas purgado con gas N_2 seco con un condensador y una barra agitadora magnética. Se selló el tubo y se colocó en un baño con termostato regulado a 65°C durante 24 horas. Se precipitó la disolución en un exceso de cinco veces de éter de petróleo tres veces tras la reacción, seguido por secado a vacío a 40°C durante 24 h. Se reguló la composición de los copolímeros por medio del control de los usos primarios del monómero de tinte y monómero funcional. En los experimentos, las cantidades de monómero de tinte añadidas fueron del 1% en peso, el 2% en peso, el 5% en peso y el 10% en peso, respectivamente.

Ejemplo 3: UV-VIS de polímeros con tinte

Se registraron los espectros UV-Vis de los polímeros con tinte del ejemplo 2 en agua desmineralizada a polímero con tinte 1 g/l. Se facilitan los resultados en la tabla a continuación.

Monómero	Monómero de tinte	$\lambda_{\text{máx.}}$ en el intervalo 400-700 nm	Absorbancia (1cm) a $\lambda_{\text{máx.}}$ para 1g/l en agua
		541	0,078
99	1		

98	2	543	0,28
95	5	544	0,72
90	10	546	1,10

Ejemplo 4: Experimentos de deposición de tinte

5 Se usaron juntos poliéster (microfibra) tricotado de color blanco y materiales textiles de algodón no mercerizados tejidos de color blanco en 4 g/l de un detergente que contenía el 15% de tensioactivo de alquilbencensulfonato lineal (LAS), el 30% de Na₂CO₃, el 40% de NaCl, incluyendo los restos minoritarios calcita y agente que fluoresce y humedad. Se realizaron lavados en agua con 6º franceses de dureza a temperatura ambiente con una razón de baño con respecto a tela de 30:1, durante 30 minutos. Tras el lavado, se aclararon las telas dos veces en agua, se secaron, se midió su espectro de reflectancia en un reflectómetro y se expresó el color como valores L a b de CIE.
10 Entonces se repitieron los lavados hasta que se realizaron 4 lavados.

Se repitió el experimento con la adición de los polímeros con tinte del ejemplo 3. Se dosificaron los polímeros con tinte al 0,125% en peso de la formulación. Antes y después del 1º, 2º y 4º lavado se registraron los valores L*a*b* de CIE de los materiales textiles usando un reflectómetro (UV excluido). Se expresó la deposición de los polímeros con tinte en los materiales textiles se expresó como el valor de Δb de manera que
15

$$\Delta b = b(\text{control}) - b(\text{polímero con tinte})$$

Los valores +ve indican un azulado del material textil, debido a la deposición del polímero con tinte.
20

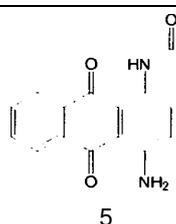
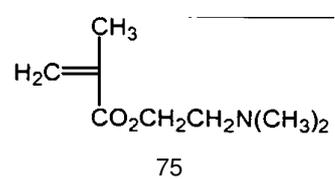
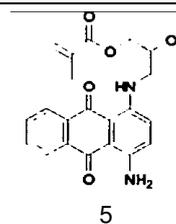
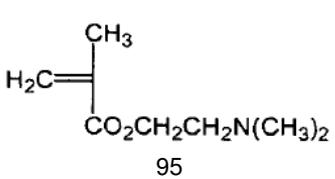
Polímero con tinte	Δb del 2º lavado		Δb del 4º lavado	
	algodón	poliéster	algodón	poliéster
2% en peso	0,3	0,1	0,5	0,2
5% en peso	1,1	0,5	1,5	0,7
10% en peso	1,7	0,9	2,1	1,1

Los polímeros con tinte se depositan tanto en algodón como en poliéster.

25 Una ventaja añadida es que el polímero con tinte también facilita la eliminación de suciedad y altera el tacto del material textil.

Ejemplo 5: Experimentos de deposición de tinte

30 Se repitió el experimento del ejemplo 4 usando los siguientes polímeros:

	Monómero de tinte	Comonómero 1	Comonómero 2
Polímero A			Estireno 20
Polímero B			0

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

ES 2 435 470 T3

Polímero con tinte	Δb del 4º lavado	
	algodón	poliéster
A	0,4	0,3
B	0,6	0,3

REIVINDICACIONES

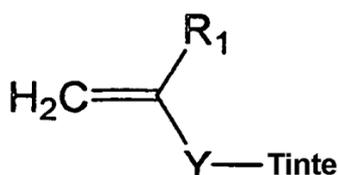
1. Composición de detergente que comprende desde el 2 hasta el 70% en peso de un tensioactivo junto con desde el 0,0001 hasta el 10% en peso de un polímero con tinte de peso molecular de al menos 500, en la que el polímero con tinte puede obtenerse mediante la polimerización de:

(a) un monómero de tinte, siendo el monómero de tinte un alqueno no cargado unido covalentemente a un tinte, teniendo el monómero de tinte un coeficiente de extinción molar a una longitud de onda en el intervalo de 400 a 700 nm de al menos $1000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, y

(b) uno o más comonómero(s) de alqueno adicional(es), teniendo el/los monómero(s) de alqueno un coeficiente de extinción molar a una longitud de onda en el intervalo de 400 a 700 nm que es inferior a $100 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$;

en el que el polímero con tinte en disolución acuosa de dodecilsulfato de sodio 1 g/l a pH=7 tiene una solubilidad de más de 1 mg/l, en el que el tinte es un tinte orgánico seleccionado de las siguientes clases de cromóforos: antraquinona, azoico y metino, y más del 50% en peso de los comonómeros se seleccionan de comonómero que tiene un peso molecular de menos de 300 y contiene una amina.

2. Composición de detergente según la reivindicación 1, en la que el monómero de tinte es de la forma:



en la que Y es un grupo puente orgánico que conecta covalentemente un tinte al resto alqueno del monómero de tinte y R_1 se selecciona de: H; alquilo; arilo; halógeno; éster; amida de ácido; y CN.

3. Composición de detergente según la reivindicación 2, en la que el grupo puente orgánico se selecciona de: $-\text{CONR}_4-$; $-\text{NR}_4\text{CO}-$; $-\text{COOR}_4-$; $-\text{NR}_4-$; $-\text{O}-$; $-\text{S}-$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{SO}_2\text{NR}_4-$; $-\text{N}(\text{COR}_4)-$; y $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}_4)-$; en los que R_4 se selecciona de: H; alquilo C1-C6 ramificado o lineal; grupos fenilo y bencilo; en los que R_4 tienen de 0 a 1 unidades de separación seleccionadas de: $-\text{O}-$; $-\text{S}-$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$; $-\text{OC}(\text{O})-$; y una amina.

4. Composición de detergente según la reivindicación 2, en la que el grupo puente orgánico es $-\text{CONR}_4-$.

5. Composición de detergente según una cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, en la que R_4 se selecciona de: H y Me.

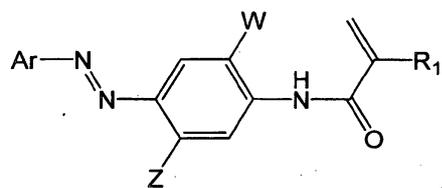
6. Composición de detergente según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en la que el grupo Y se une directamente a un átomo de carbono de un anillo aromático del tinte.

7. Composición de detergente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el tinte orgánico se selecciona de las siguientes clases de cromóforos: antraquinona; y monoazoico.

8. Composición de detergente según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en la que R_1 se selecciona de: H; Me; Et; Pr; cadenas de CO_2 (alquilo C1-C4 ramificado y lineal); fenilo; bencilo; CN; Cl; y F.

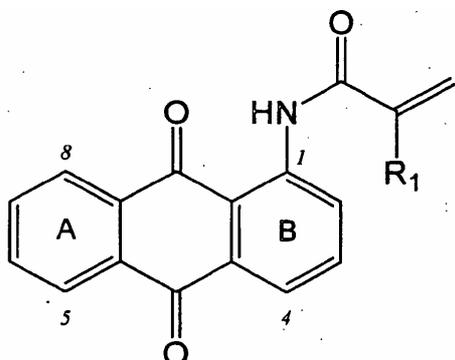
9. Composición de detergente según la reivindicación 8, en la que R_1 se selecciona de: H; y Me.

10. Composición de detergente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el monómero de tinte se selecciona de:



en la que Ar es un grupo aromático o heteroaromático y Z se selecciona de: H; Me; Cl; y NHCOCH_3 ; y W se selecciona de: H; CH_3O ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; y Cl.

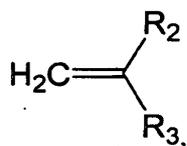
11. Composición de detergente según la reivindicación 2 a 10, en la que el monómero de tinte se selecciona de:



5 12. Composición de detergente según la reivindicación 11, en la que los anillos A y B están sustituidos adicionalmente con uno o más grupos seleccionados de: NH₂; NHAr; NHR₅; NR₅R₆; OH; Cl; Br; CN; OAr; NO₂; SO₂OAr; Me; y NHCOC(R₁)=CH₂ en los que R₅ y R₆ se seleccionan independientemente de alquilo C1-C8 ramificado, cíclico o lineal que puede estar sustituido con OH, OMe, Cl o CN.

10 13. Composición de detergente según la reivindicación 12, en la que los anillos A y B están sustituidos adicionalmente en la posición 4, 5 u 8 con al menos un grupo seleccionado de NH₂, NHAr y NHR₅, NR₅R₆.

15 14. Composición de detergente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el comonómero se selecciona de:

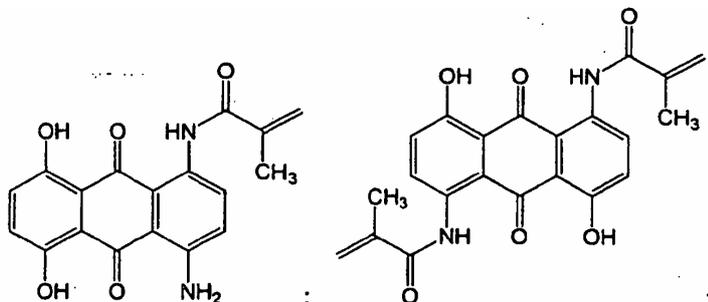


20 en la que R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de:

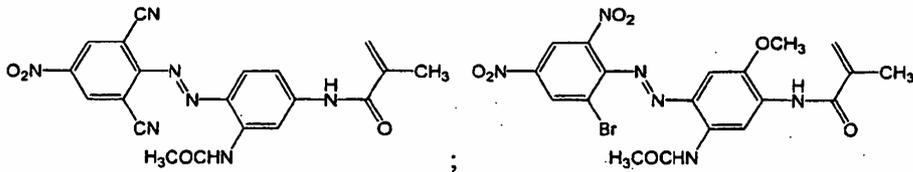
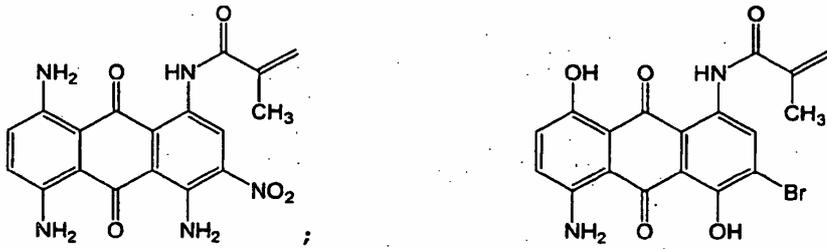
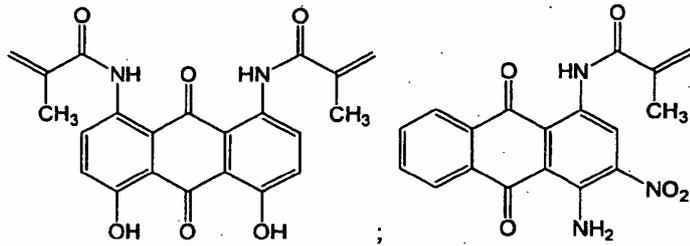
H, cadenas alquilo C₁-C₈ ramificado, cíclico y lineal, C(O)OH, cadenas de CO₂(alquilo C1-C18 ramificado y lineal), -C(O)N (C1-C18)₂; -C(O)N(C1-C18)H; -C(O)NH₂; grupo heteroaromático, fenilo, bencilo, poliéter, ciano, Cl y F.

25 15. Composición de detergente según la reivindicación 14, en la que R₂ y R₃ del comonómero está sustituido adicionalmente con grupos seleccionados de: los grupos adicionales orgánicos cargados; y no cargados, que tienen un peso molecular total de menos de 400.

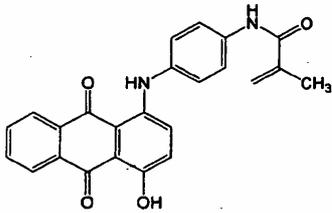
16. Composición de detergente según la reivindicación 2, en la que el monómero de tinte se selecciona de:



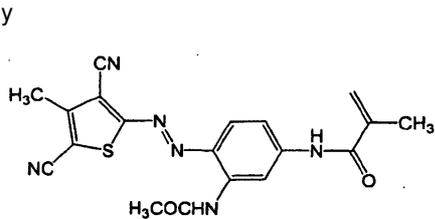
30



5



10



17. Composición de detergente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo la composición de detergente un agente fluorescente.

15

18. Método doméstico de tratamiento de un tejido, comprendiendo el método las etapas de:

(i) tratar un tejido con una disolución acuosa del polímero con tinte tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, comprendiendo la disolución acuosa desde 10 ppb hasta 100 ppm del polímero con tinte; y desde 0,0 g/l hasta 3 g/l de un tensioactivo;

20

(ii) aclarar opcionalmente; y

(iii) secar el tejido.

25

19. Método doméstico de tratamiento de un tejido según la reivindicación 18, en el que la disolución acuosa comprende desde 0,3 hasta 2 g/l de un tensioactivo.