

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 455 145**

51 Int. Cl.:

C11D 3/395 (2006.01)

C11D 3/36 (2006.01)

C11D 3/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2006 E 06829421 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 1966364**

54 Título: **Mejora de la estabilidad de detergentes que contienen hipoclorito**

30 Prioridad:

30.12.2005 DE 102005063177

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

14.04.2014

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**MALET, CARLOS;
OSSET, MIGUEL;
MENDOZA CRUZ, MERCEDES y
MONTANER, NURIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 455 145 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

Mejora de la estabilidad de detergentes que contienen hipoclorito

- 5 La presente invención se refiere a la estabilización de detergentes líquidos acuosos que contienen hipoclorito y blanqueante óptico.

10 El hipoclorito sódico es conocido por ser un blanqueante muy eficaz y se está utilizando desde hace mucho tiempo, eventualmente junto con jabones y/o tensioactivos sintéticos, para la eliminación de manchas y todo tipo de suciedades durante el lavado de materiales textiles y también durante la limpieza de superficies duras. Para el uso doméstico se comercializa normalmente en concentraciones del 2 % en peso al 10 % en peso en agua.

15 Las formulaciones de detergentes líquidos o las formulaciones equivalentes de productos de limpieza para superficies duras, que contienen hipoclorito como componente blanqueante, después de un almacenaje prolongado son susceptibles de perder actividad, en especial por la descomposición del hipoclorito. Pertenecen a los ingredientes deseables en los detergentes y productos de limpieza desde el punto de vista de la aplicación o por motivos estéticos no solo las sustancias activas que influyen decisivamente en la eficacia de dichos productos, entre los que cabe mencionar en especial al hipoclorito, sino también las sustancias activas que influyen principalmente en el aspecto visual de los materiales textiles tratados con ellas. Aquí cabe mencionar ante todo los blanqueantes ópticos, que se absorben en las fibras del material textil durante el proceso de lavado. Estos compuestos son capaces de absorber la luz y de reemitir luz de una longitud de onda más corta. Con la absorción de la luz de tonos rojo y amarillo y la reemisión de luz entre azul y ultravioleta se obtiene como resultado un aumento de la intensidad de la luz percibida como blanca, de modo que el material textil tratado en cuestión aparece visualmente como de color más claro. En el caso de la ropa blanca, este efecto es muy deseable; mientras que los detergentes destinados al lavado de materiales textiles de color por lo general no contienen blanqueantes ópticos. El hipoclorito ataca ligeramente por oxidación a los blanqueantes ópticos, de modo que los productos, que contienen ambos compuestos, después del almacenaje pueden acusar pérdida del poder blanqueante y tener además el inconveniente de que ya no disponen o por lo menos no disponen por completo de la sustancia activa del blanqueante óptico, que contribuye a generar la impresión visual de blancura.

30 En la solicitud de patente internacional WO 99/15616 se propone añadir capturadores de radicales a los blanqueantes que contienen hipoclorito y blanqueantes ópticos, con el fin de estabilizar los blanqueantes ópticos.

35 De modo sorprendente ahora se ha encontrado que también algunos compuestos, que no son capturadores de radicales, contribuyen de modo muy eficaz a la estabilización de los blanqueantes ópticos en líquidos que contienen hipoclorito.

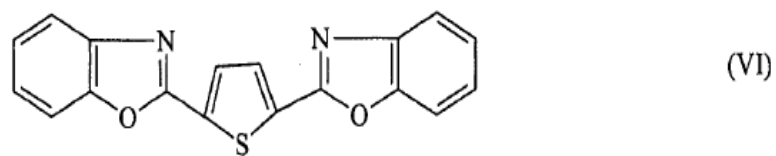
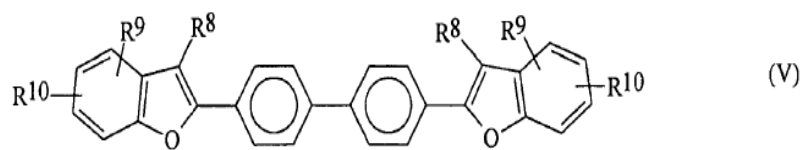
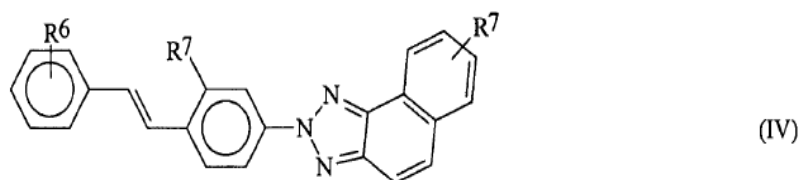
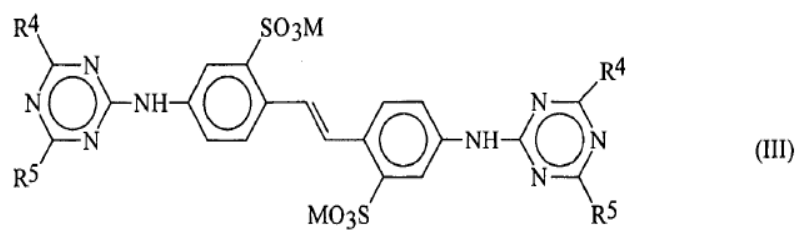
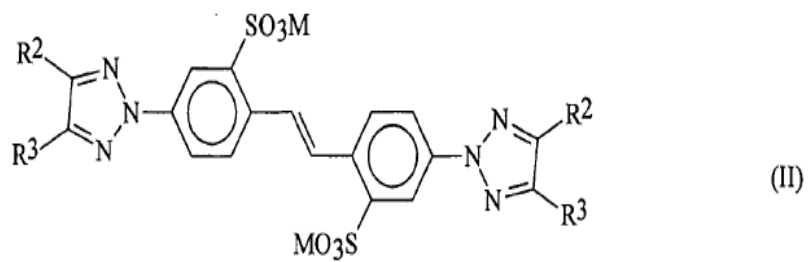
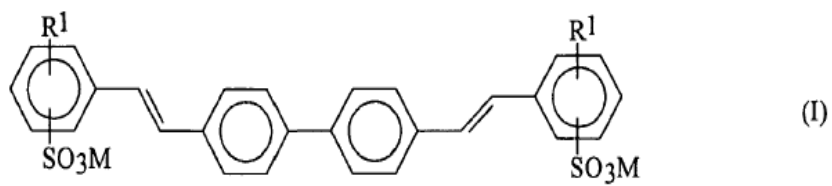
40 Es objeto de la presente invención la utilización del ácido dietilenotriaminopentametilenofosfónico y/o su sal alcalina para la estabilización de blanqueantes ópticos en detergentes líquidos acuosos, que contienen un hipoclorito alcalino.

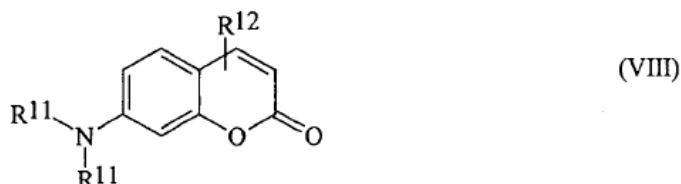
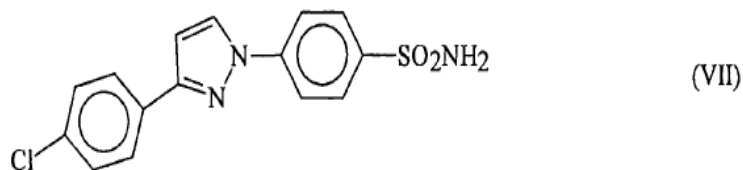
45 De modo sorprendente ahora se ha constatado que, con la adición del ácido dietilenotriaminopentametilenofosfónico y/o sus sales alcalinas a los productos líquidos que contienen hipoclorito, se mejora la estabilidad del blanqueante óptico presente en dichos productos y que el hipoclorito se descomponen más lentamente durante el almacenaje que cuando los productos no llevan este aditivo.

50 Normalmente es suficiente con que esté presente desde más del 0 % en peso hasta aprox. un 1 % en peso, en especial desde el 0,01 % en peso hasta el 0,5 % en peso de ácido dietilenotriaminopentametilenofosfónico y/o su sal alcalina en el producto líquido a estabilizar. El ácido dietilenotriaminopentametilenofosfónico es un producto comercial que se suministra por ejemplo con el nombre de Dequest® 2066.

55 El producto puede contener cualquier sal alcalina del ácido dietilenotriaminopentametilenofosfónico. Es preferida la utilización de la sal mono-, di-, tri-, tetra- o penta-sódica, que en el contexto de la fabricación de los productos puede utilizarse tal cual o bien puede generarse "in situ" a partir del ácido dietilenotriaminopentametilenofosfónico libre y un álcali.

60 El blanqueante óptico estabilizado de la invención se elige con preferencia entre los compuestos de las siguientes fórmulas de (I) a (VIII) y sus mezclas, dichos compuestos que tiene una configuración trans representada del doble enlace C=C pueden estar presentes por lo menos en parte junto con los que tienen una configuración cis:





5 En estas fórmulas:

- R^1 significa hidrógeno, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OR}^{13}$, $-\text{CN}$, $-\text{Cl}$, $-\text{COOR}^{13}$, $-\text{CON}(\text{R}^{13})_2$
 R^2 y R^3 con independencia entre sí significan hidrógeno, $-\text{R}^{13}$ o $-\text{Ar}$,
 R^4 y R^5 con independencia entre sí significan $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}^{13}$, $-\text{O}-\text{Ar}$, $-\text{NHR}^{13}$, $-\text{N}(\text{R}^{13})_2$, $-\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$, $-\text{N}(\text{R}^{14})_2$,
 10 $-\text{NH}-\text{Ar}$, un grupo morfolino, $-\text{S}-\text{R}^{13}$ o $-\text{S}-\text{Ar}$,
 R^6 es hidrógeno, $-\text{Cl}$ o $-\text{SO}_3\text{M}$,
 R^7 es $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{S}-\text{R}^{13}$ o $-\text{S}-\text{Ar}$,
 R^8 es hidrógeno, R^{13} , $-\text{Cl}$ o $-\text{SO}_3\text{M}$,
 R^9 y R^{10} con independencia entre sí son hidrógeno, $-\text{R}^{13}$, $-\text{Cl}$, $-\text{SO}_3\text{M}$ o $-\text{OR}^{13}$,
 15 R^{11} es hidrógeno o $-\text{R}^{13}$,
 R^{12} es hidrógeno, $-\text{R}^{13}$, $-\text{CN}$, Cl , $-\text{COOR}^{13}$, $-\text{CON}(\text{R}^{13})_2$, $-\text{Ar}$ u $-\text{O}-\text{Ar}$,
 R^{13} es un grupo alquilo C_1 - C_4 ramificado o sin ramificar,
 R^{14} es un grupo hidroxialquilo C_1 - C_4 ramificado o sin ramificar,
 20 Ar es un grupo fenilo, naftilo, piridinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, indolilo, antracenilo, fenantrenilo o
 benzonafilo eventualmente sustituidos por $-\text{R}^{13}$, $-\text{Cl}$, $-\text{SO}_3\text{M}$ o $-\text{OR}^{13}$,
 M significa hidrógeno, Na , K , Ca , Mg , amonio, amonio mono-, di-, tri- o tetra-sustituido por R^{13} , amonio mono-, di-, tri-
 o tetra-sustituido por R^{14} o amonio mono-, di-, tri- o tetra-sustituido por una mezcla de R^{13} y R^{14} .

Se emplean con preferencia especial los blanqueantes ópticos que se ajustan a las fórmulas (I) o (II). Por ejemplo, el
 25 compuesto de la fórmula (I), en la que $\text{R}^1 = \text{M} = \text{H}$, es el producto comercial Tinopal® CBS-X de Ciba-Geigy y el
 compuesto de la fórmula (II), en la que $\text{R}^2 = \text{M} = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{fenilo}$, es el producto comercial Optiblanc® BRB de 3V
 Sigma. Los blanqueantes ópticos están presentes normalmente en cantidades muy pequeñas, por ejemplo de 10
 ppm al 0,5 % en peso, en los detergentes o blanqueantes.

30 Las formulaciones son especialmente indicadas y muy eficaces como blanqueantes o como detergentes
 blanqueantes para textiles blancos. Un producto de este tipo es eficaz contra un gran número de manchas, incluidas
 las suciedades grasas, por ejemplo el sebo, el maquillaje o la barra de labios, las suciedades eliminables por acción
 enzimática, por ejemplo la sangre, la hierba o el cacao, y las suciedades blanqueables, por ejemplo el vino, el café o
 el té, pero también después del envejecimiento de la composición, es decir, cuando se ha almacenado durante un
 35 tiempo prolongado después de la fabricación.

Otra ventaja de la utilización de los blanqueantes de la presente invención estriba en que son apropiados para
 blanquear textiles formados por diversos materiales, incluidos los formados por fibras naturales, como el algodón o
 el lino, y los formados por materiales sintéticos, por ejemplo fibras poliméricas sintéticas, e incluso los formados por
 40 los correspondientes tejidos mixtos.

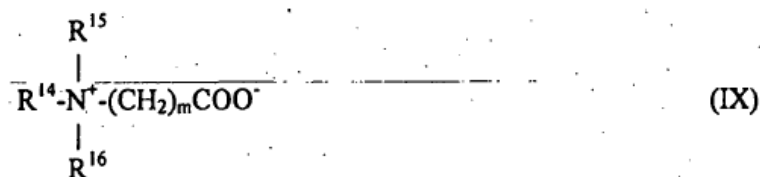
Un producto líquido de la presente invención se aplicará con ventaja en forma diluida a los materiales textiles a lavar,
 por ejemplo cuando se emplea solo o como aditivo de lavado como detergente para el lavado manual o mecánico de
 materiales textiles, pero como alternativa o de modo adicional puede aplicarse también sin diluir sobre el material
 45 textil, por ejemplo en forma de producto líquido de pretratamiento o como quitamanchas.

Un blanqueante en forma de hipoclorito es un componente esencial de la invención. Los blanqueantes son de por sí
 componentes muy conocidos de las composiciones de detergentes y productos de limpieza y son especialmente
 eficaces para combatir el oídio y el moho y también para desinfectar. Aunque pueden utilizarse también otros
 50 hipocloritos alcalinos, por ejemplo el hipoclorito potásico, es preferido emplear el hipoclorito sódico en los productos

estabilizados según la invención. En las soluciones acuosas comerciales de hipoclorito sódico suelen estar presentes cantidades considerables de sales cloruro. Estas pueden utilizarse sin más para la fabricación de tales productos, de modo que no necesariamente hay que recurrir a un NaOCl muy puro. En una forma preferida de ejecución de la invención, los productos contienen del 0,5 % en peso al 5 % en peso, en especial del 1 % en peso al 4 % en peso de hipoclorito alcalino.

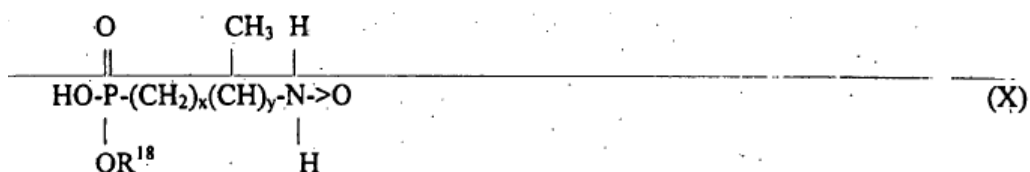
Los productos estabilizados normalmente son básicos y para este fin pueden contener aprox. del 0,1 % en peso al 2 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 1,1 % en peso de un hidróxido alcalino. El hidróxido alcalino preferido es el hidróxido sódico; también las sales alcalinas, que se mencionan en relación con los demás ingredientes de los productos, son con preferencia sales sódicas.

Las formulaciones pueden contener tensioactivos, que sean estables en presencia del hipoclorito. Son preferidas las betaínas, en especial las de la fórmula general IX:



la que R¹⁴ significa un grupo alquilo o alquenilo de 6 a 22 átomos de carbono o un grupo R¹⁷CO-NH-(CH₂)_n, R¹⁵ es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R¹⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, R¹⁷ es un grupo alquilo o alquenilo de 6 a 22 átomos de carbono, m es un número de 1 a 6 y n es un número de 1 a 3. Los ejemplos de representantes especialmente apropiados de este grupo de tensioactivos incluyen las (alquil C₁₂₋₁₈)-dimetilbetaínas, que son productos comerciales llamados betaínas de coco, y las (alquil C₁₀₋₁₆)-dimetilbetaínas, que son productos comerciales llamados laurilbetaínas. Otro grupo de tensioactivos especialmente preferidos es el formado por los alquiletersulfatos, que se obtienen por reacción de alcoholes (con preferencia de 6 a 22 átomos de carbono) con óxidos de alquileo, en especial óxido de etileno, y posterior sulfatación y neutralización, en especial el (alcohol graso C₁₂₋₁₄)-etersulfato alcoxlado con 2 equivalentes de óxido de etileno. El catión correspondiente de los etersulfatos es con preferencia el sodio. Los tensioactivos está presentes en los productos con preferencia en cantidades de hasta el 20 % en peso, en especial del 0,1 % en peso al 15 % en peso.

Además del ácido dietilenotriaminopentametileno-fosfónico y/o su sal alcalina, las formulaciones pueden contener eventualmente otros secuestrantes, con preferencia ácidos alquilfosfónicos con por lo menos un sustituyente óxido de amina sobre el grupo alquilo, también llamados ácidos amino-óxido-fosfónicos, ácidos poliacrílicos y/o ácidos poliacrílicos provistos de grupos fosfono, que pueden presentarse también en forma de sales alcalinas. La incorporación de tales complejantes o secuestrantes se traduce de modo sorprendente en una estabilidad especialmente buena del hipoclorito. Los ácidos amino-óxido-fosfónicos se obtienen normalmente por oxidación de los ácidos aminoalquilfosfónicos. Pertenecen con preferencia I grupo de compuestos de la fórmula general (X):



en la que R¹⁸ es hidrógeno, un grupo -(CH₂)_x(CHCH₃)_y-NH₂->O o un metal alcalino, x es un número de 1 a 4 e "y" es el número 0 ó 1. Entre los ácidos amino-óxido-fosfónicos preferidos está el óxido de amina basado en el ácido aminotrimetilenofosfónico. Tales secuestrantes adicionales están presentes con preferencia en cantidades del 0,01 % en peso al 2 % en peso.

Además de los componentes mencionados, las formulaciones pueden contener pequeñas cantidades de sustancias tampón del pH y/o de uno o varios colorantes o fragancias que sean estables al blanqueo. El componente fragancia eventualmente presente tiene con preferencia una volatilidad relativa mayor que los componentes, que eventualmente producen el olor de blanqueo. Los productos contienen con preferencia más del 0 % en peso y hasta aprox. un 0,01 % en peso, en especial del 0,001 % en peso al 0,008 % en peso de un pigmento metálico coloreado, en especial azul y/o verde. Entre ellos son preferidos los compuestos complejos de níquel, cobalto, cobre, hierro y/o manganoso; son especialmente preferidos los colorantes de ftalocianina de cobre. La estabilidad no solo del pigmento metálico coloreado, sino también del hipoclorito alcalino, se mejora con la presencia de un yoduro alcalino. Por consiguiente, los productos contienen con preferencia más del 0 % en peso y hasta aprox. un 0,01 % en peso, en especial del 0,001 % en peso al 0,006 % en peso de yoduro alcalino, en especial de yoduro potásico. Los

componentes tampones del pH utilizables se eligen con preferencia entre los carbonatos, policarbonatos, sesquicarbonatos, silicatos, polisilicatos, boratos, fosfatos, estannatos, aluminatos alcalinos y sus mezclas, en ellos los metales alcalinos preferidos son el sodio y el potasio. Los materiales de partida para la obtención por ejemplo del blanqueante hipohalogenito pueden contener compuestos secundarios, por ejemplo carbonatos, lo cual puede traducirse en que dichos compuestos secundarios estén eventualmente presentes en los productos en cantidades de hasta el 0,4 % en peso.

Las composiciones acuosas tienen normalmente viscosidades comprendidas entre 25 mPa.s y 1500 mPa.s, en especial entre 50 mPa.s y 1100 mPa.s.

Puede emplearse una composición, en forma diluida o sin diluir, para eliminar suciedades y manchas de materiales textiles, para ello se mantienen la composición y el textil en contacto durante un período de tiempo suficiente para el blanqueo del textil, después se enjuaga el textil con agua. Como alternativa a ello o como alternativa al enjuague con agua, el textil puede lavarse utilizando tal producto manualmente o en un proceso de lavado a máquina, en el que se dosifica dicho producto en una máquina lavadora convencional.

Ejemplo

En una composición acuosa, que contiene 1,43 mmol/l de NaOCl, 8×10^{-4} mmol/l de Tinopal[®] CBS-X y 0,36 mmol/l de Dequest[®] 2066, la disminución de la fluorescencia del blanqueante óptico después del almacenado durante 1 hora se sitúa en el 16 %, en cambio en otra composición por lo demás idéntica, pero que carece del ácido dietilenotriaminopentametilenofosfónico, y que se almacena en las mismas condiciones, se sitúa en el 94 %.

Si se reemplaza el blanqueante óptico mencionado por $1,5 \times 10^{-4}$ mmol/l de Hostalux[®] PCNX, entonces las disminuciones son del 16 % y del 71 %.

Si se reemplaza el blanqueante óptico mencionado por $7,5 \times 10^{-4}$ mmol/l de Optiblanc[®] BRB y se añaden además a las soluciones 0,018 mmol/l de Fe^{2+} , entonces las disminuciones se sitúan en el 4 % y el 97 %.

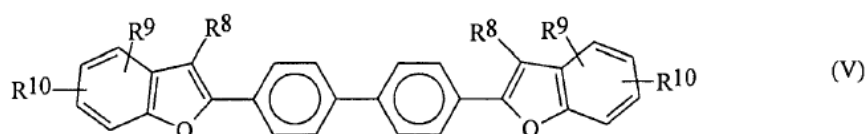
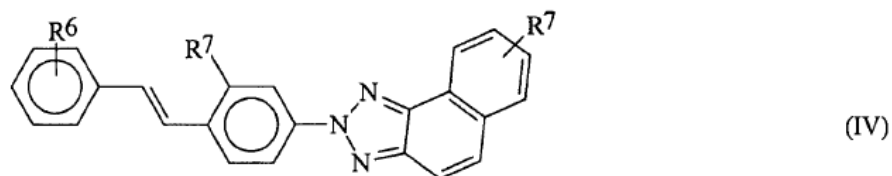
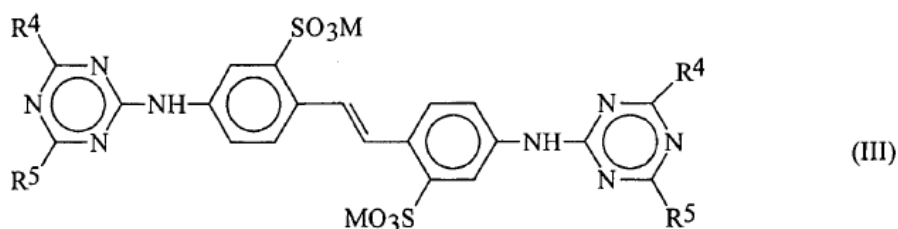
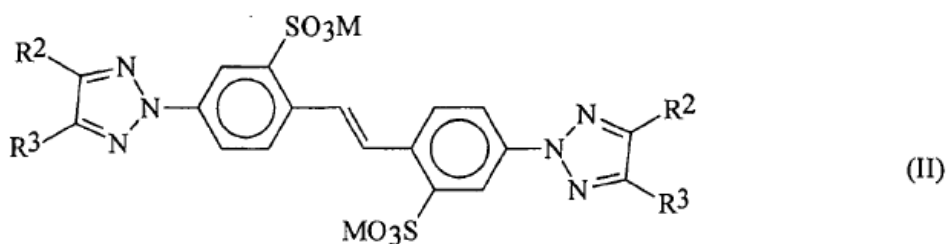
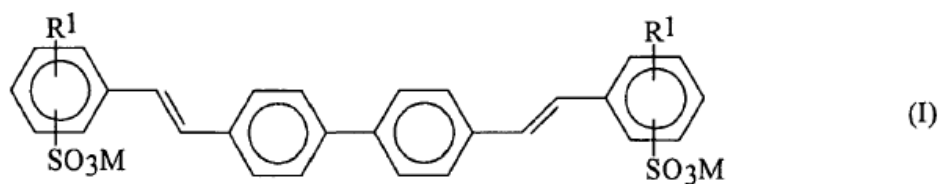
REIVINDICACIONES

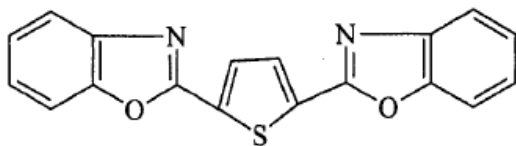
1. Uso del ácido dietilenotriaminopentametilenofosfónico y/o su sal alcalina para estabilizar blanqueantes ópticos en detergentes líquidos acuosos, que contienen un hipoclorito alcalino.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal alcalina es una sal sódica.

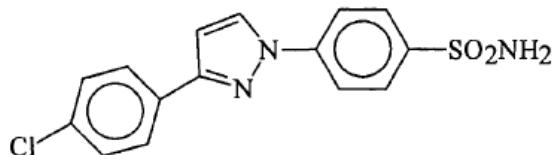
3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la composición contiene más del 0 % en peso hasta el 0,5 % en peso, en especial del 0,01 % en peso al 0,1 % en peso de ácido dietilenotriaminopentametilenofosfónico y/o su sal alcalina.

4. Uso según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque el blanqueante óptico se elige entre los compuestos de las siguientes fórmulas de (I) a (VIII) y sus mezclas:

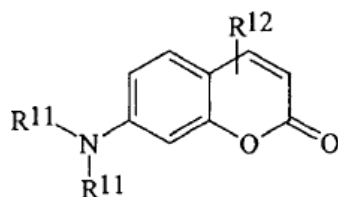




(VI)



(VII)



(VIII)

5

en las que:

- 10 R^1 significa hidrógeno, $-SO_3M$, $-OR^{13}$, $-CN$, $-Cl$, $-COOR^{13}$, $-CON(R^{13})_2$
 R^2 y R^3 con independencia entre sí significan hidrógeno, $-R^{13}$ o $-Ar$,
 R^4 y R^5 con independencia entre sí significan $-OH$, $-Cl$, $-NH_2$, $-OR^{13}$, $-O-Ar$, $-NHR^{13}$, $-N(R^{13})_2$, $-NR^{13}R^{14}$, $-N(R^{14})_2$,
 $-NH-Ar$, un grupo morfolino, $-S-R^{13}$ o $-S-Ar$,
 R^6 es hidrógeno, $-Cl$ o $-SO_3M$,
 R^7 es $-CN$, $-SO_3M$, $-S-R^{13}$ o $-S-Ar$,
15 R^8 es hidrógeno, R^{13} , $-Cl$ o $-SO_3M$,
 R^9 y R^{10} con independencia entre sí son hidrógeno, $-R^{13}$, $-Cl$, $-SO_3M$ o $-OR^{13}$,
 R^{11} es hidrógeno o $-R^{13}$,
 R^{12} es hidrógeno, $-R^{13}$, $-CN$, Cl , $-COOR^{13}$, $-CON(R^{13})_2$, $-Ar$ u $-O-Ar$,
 R^{13} es un grupo alquilo C_1-C_4 ramificado o sin ramificar,
20 R^{14} es un grupo hidroalquilo C_1-C_4 ramificado o sin ramificar,
 Ar es un grupo fenilo, naftilo, piridinilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, triazinilo, indolilo, antracenilo, fenantrenilo o
benzofenilo eventualmente sustituidos por $-R^{13}$, $-Cl$, $-SO_3M$ o $-OR^{13}$,
 M significa hidrógeno, Na , K , Ca , Mg , amonio, amonio mono-, di-, tri- o tetra-sustituido por R^{13} , amonio mono-, di-, tri-
25 o tetra-sustituido por R^{14} o amonio mono-, di-, tri- o tetra-sustituido por una mezcla de R^{13} y R^{14} .
5. Uso según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque la composición contiene del 0,5 % en peso
al 5 % en peso de hipoclorito alcalino, en especial de hipoclorito sódico.
- 30 6. Uso según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque la composición contiene hasta un 20 % en
peso un tensioactivo estable al blanqueo, en especial una betaína y/o un alquiletersulfato.