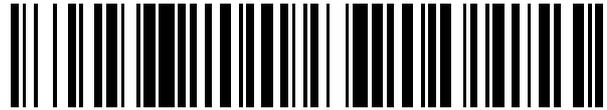


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 692**

51 Int. Cl.:

C11D 3/02 (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 3/40 (2006.01)
C11D 3/42 (2006.01)
C11D 11/02 (2006.01)
C11D 17/06 (2006.01)
C11D 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2010 E 10767957 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2521764**

54 Título: **Formulación de detergente que contiene gránulos secados por pulverización**

30 Prioridad:

07.01.2010 EP 10150207

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.02.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BARCHINI, RAQUEL, BEATRIZ;
BATCHELOR, STEPHEN, NORMAN;
HERMANT, ROELANT, MATHIJS y
WIERINGA, JAN, ALDERS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 528 692 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

Formulación de detergente que contiene gránulos secados por pulverización

Campo de la invención

La presente invención concierne a composiciones de colorantes que matizan el lavado de ropa.

5 Antecedentes

El documento WO2005/014769 (Ciba) da a conocer un colorante granular que contiene 2-70% en peso de un colorante azo-trifenilmetano y ftalocianina para incluir en composiciones de detergentes granulares. Preferiblemente los gránulos se prepararon por procedimientos de lecho fluidizado o de secado por pulverización.

10 El documento WO2008/017570 (Unilever) da a conocer colorantes ácidos azina para inclusión en formulaciones de detergentes para lavado de ropa.

15 El documento WO 2009/141173 (Unilever) da a conocer polvo de colorante de fenazina o azina catiónico preferiblemente atomizado que contiene de 20 a 100% en peso del colorante. Preferiblemente el polvo colorante tiene un tamaño medio de partícula, APS, de 0,1 a 300 micrómetros, preferiblemente de 10 a 100 micrómetros. El polvo de colorante secado por pulverización se mezcla con Na_2SO_4 o NaCl o una base granular prepreparada o una formulación detergente entera para obtener una mezcla de 0,1 a 5% en peso de colorante. Esta mezcla seca se mezcla luego en la formulación granular.

El documento WO2007/039042 (Unilever) da cuenta de la estabilización de un colorante en gránulos para combinar con un polímero que contiene ácido carboxílico y sulfato sódico.

20 Para inclusión en formulaciones de detergentes granulares para lavado de ropa, los gránulos de colorante secados por pulverización carecen de resistencia para evitar la fragmentación del gránulo al mezclarlos con Na_2SO_4 o NaCl . La fragmentación de los gránulos puede conducir a decoloración del polvo.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un gránulo que tiene la robustez requerida para composiciones de detergentes para lavado de ropa y proporciona colorante con una cantidad aminorada de polvo en la manipulación.

25 En un aspecto, la invención proporciona una composición granular de detergente para lavado de ropa que comprende:

(a) de 0,00005 a 0,2% en peso de un gránulo de colorante secado por pulverización, gránulo de colorante que comprende:

(i) de 20 a 90% en peso de un colorante de matización azul o violeta;

30 (ii) de 1 a 20% en peso de polímero que contiene ácido carboxílico, preferiblemente carboximetilcelulosa sódica;

(iii) de 0 a 60% en peso de una sal de metal alcalino seleccionada entre sulfato sódico y cloruro sódico;

(b) de 2 a 70% en peso de un tensioactivo;

(c) de 5 a 50% en peso de un coadyuvante de detergencia seleccionado entre materiales secuestradores de calcio, materiales precipitantes y materiales de intercambio de ion calcio; y

35 (d) de 0,05 a 50% en peso de una sal soporte soluble en agua; y

(e) de 0 a 20% en peso de otros ingredientes.

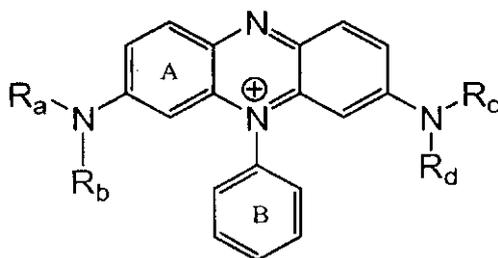
Preferiblemente, el gránulo de colorante secado por pulverización tiene un tamaño medio de partícula, APS, de 0,1 a 300 micrómetros. El APS se mide con analizador del tamaño de partícula por difracción de láser, preferiblemente un Malvern HP con lente de 100 mm.

40 Descripción detallada de la invención

El colorante del gránulo colorante secado por pulverización se selecciona preferiblemente entre colorantes catiónicos, colorantes aniónicos y colorantes alcoxilados no modificados. Estos colorantes son particularmente eficaces para matizar cuando pasan del gránulo al lavado.

Preferiblemente el colorante se selecciona entre:

45 (1) colorantes ácidos de azina, en los que la azina ácida tiene la estructura de núcleo siguiente:



en la que R_a , R_b , R_c y R_d se seleccionan entre H, una cadena alquilo ramificada o lineal C_{1-7} , bencilo, un fenilo y un naftilo,

el colorante está sustituido con al menos un grupo SO_3^- o $-CCO^-$;

5 el anillo B no presenta un grupo negativamente cargado o una sal del mismo;

y el anillo A puede estar sustituido además formando un naftilo;

opcionalmente el colorante está sustituido por grupos seleccionados entre: amina, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I, F y NO_2 ;

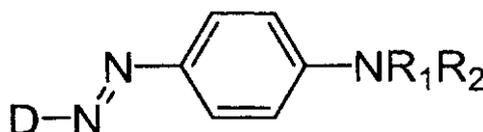
(2) un colorante catiónico de azina;

10 (3) un colorante catiónico monoazo seleccionado entre colorantes de tiazolio, colorante de isotiazolio, colorante de piridina/piridazina;

(4) colorante catiónico de naftolactama;

(5) colorantes Direct Violet y Direct Blue, por ejemplo, direct violet 9, direct violet 99, direct violet 51, direct violet 35;

15 (6) colorantes alcoxilados no modificados, preferiblemente monoazo de la fórmula siguiente:



en la que D denota un grupo aromático o heteroaromático y R_1 y R_2 se seleccionan independientemente entre cadenas de polioxilalquileo que tienen 2 o más unidades repetidas.

20 Preferiblemente, las cadenas de polioxilalquileo tienen de 4 a 20 unidades repetidas. Entre los ejemplos de cadenas polioxilalquileo figuran óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de glicidol, óxido de butileno y mezclas de los mismos.

Una cadena de polioxilalquileo preferida es $[(CH_2CR_3HO)_x(CH_2CR_4HO)_yR_5]$ en la que $x+y \leq 5$, en la que $y \geq 1$ y $z = 0$ a 5; R_3 se selecciona entre H; CH_3 ; $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$ y mezclas de los mismos; R_4 se selecciona entre H; $CH_2O(CH_2CH_2O)_2H$ y mezclas de los mismos; y R_5 se selecciona entre H y CH_3 .

25 Lo más preferido es seleccionar el colorante entre acid blue 59, acid blue 98 y acid violet 50.

Polímero que contiene ácido carboxílico

30 El polímero debe tener un peso molecular ponderal medio superior a 2000 daltons. El polímero debe contener grupos ácido carboxílico. Los polímeros preferidos se seleccionan entre carboximetilcelulosas sódicas y polímeros que contienen ácido acrílico. Más preferiblemente se seleccionan entre copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico y carboximetilcelulosas sódicas. Muy preferiblemente, el polímero es carboximetilcelulosa sódica.

La carboximetilcelulosa sódica (SCMC) preferiblemente tiene un peso molecular ponderal medio de hasta 1.000.000 daltons, más preferiblemente de 25.000 daltons a 500.000 daltons, aún más preferiblemente de 30.000 daltons a 120.000 daltons.

Tensioactivo

35 La composición comprende entre 2 y 70% en peso, muy preferiblemente, de 10 a 30% en peso de un tensioactivo. En general los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema tensioactivo se pueden escoger entre los

tensioactivos descritos en "Surface Active Agents" vol. 1, por Schwartz & Perry, Interscience 1949, vol. 2, por Schwartz, Perry y Berch, Interscience 1958, en la edición corriente de "McCurcheon'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 son saturados.

5 Entre los compuestos detergentes no iónicos adecuados que se pueden usar figuran 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 solo o con óxido de propileno. Son compuestos detergentes no iónicos específicos condensados de alquilfenol C₆₋₂₂-óxido de etileno, generalmente de 5 a 25 EO, esto es, de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes alifáticos C₈₋₁₈ lineales o ramificados con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 EQ.

10 Los compuestos detergentes aniónicos preferidos que se pueden usar usualmente son sales de metales alcalinos de sulfatos y sulfonatos orgánicos solubles en agua que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la porción alquilo de radicales acilo superior. Son ejemplos de composiciones detergentes aniónicas sintéticas alquilsulfatos sodicos y potásicos, especialmente los obtenidos por sulfatación de alcoholes superiores C₈₋₁₈, producidos, por ejemplo, a partir de aceite de sebo o coco, bencenosulfonatos lineales de alquilo C₉₋₂₀ secundario sodicos y potásicos, en particular bencenosulfonatos lineales de alquilo C₁₀₋₁₅ sodicos, y alquil gliceril éter sulfatos sodicos, en especial los éteres de alcoholes superiores sintéticos derivados de aceite de coco o sebo y aceites sintéticos derivados de petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquilbencenosulfonatos C₁₁₋₁₅ sodicos y alquilsulfatos C₁₂₋₁₈ sodicos. También son aplicables tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia a la desalación, los tensioactivos alquiltoluenosulfonatos descritos en el documento EP-A-070-740 y alquilmonoglucósidos.

20 Los sistemas tensioactivos preferidos son mezclas de materiales detergentes activos no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos indicados en el documento EP-A-346 995 Unilever). Es especialmente preferido un sistema detergente que es una mezcla de una sal de un metal alcalino de un alcohol sulfato C₁₆₋₁₈ primario junto con un alcohol C₁₂₋₁₅ primario etoxilado con 3 a 7 EO.

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

Coadyuvante de detergencia

Los materiales coadyuvantes de detergencia se pueden seleccionar entre (1) materiales secuestradores de calcio, (2) materiales precipitantes, (3) materiales de intercambio de ion calcio y (4) mezclas de los mismos.

30 Entre los ejemplos de materiales secuestradores de coadyuvantes de detergencia figuran polifosfatos de metales alcalinos, tales como tripolifosfato sódico y secuestradores orgánicos tales como ácido etilendiaminatetraacético.

35 Entre los ejemplos de materiales precipitantes de coadyuvantes de detergencia figuran ortofosfato sódico y carbonato sódico. Preferiblemente, la composición de tratamiento de lavandería comprende carbonato sódico en la proporción de 5 a 50% en peso, más preferiblemente de 10 a 35% en peso. En el procedimiento, cuando se usa con composición granular de tratamiento del lavado de ropa, la solución acuosa de lavado preferiblemente comprende de 0,1 a 4 g/l de carbonato sódico.

Entre los ejemplos de materiales coadyuvantes de intercambio de ion calcio figuran los diversos tipos de aluminosilicatos cristalinos o amorfos insolubles en agua, de los que los representantes más conocidos son las zeolitas, por ejemplo zeolita A, zeolita B (también conocida como zeolita P), zeolita C, zeolita X, zeolita Y y también la zeolita de tipo P, descrita en el documento EP-A-0.384.070.

40 La composición puede contener también 0-65% en peso de un coadyuvante de detergencia o agente complejante tal como ácido etilendiamina tetraacético, ácido dietilendiamina pentaacético, ácido alquil-o alquensuccínico, ácido nitrilotriacético u otros coadyuvantes de detergencia mencionados más adelante. Muchos coadyuvantes de detergencia son también agentes estabilizadores del blanqueo por razón de su capacidad para complejar iones metálicos.

45 Las zeolitas y carbonatos (carbonatos, que incluye bicarbonato y sesquicarbonato) son coadyuvantes de detergencia preferidos.

La composición puede contener coadyuvante de detergencia un aluminosilicato cristalino, preferiblemente un aluminosilicato de un metal alcalino, más preferiblemente un aluminosilicato sódico. Éste típicamente está representado a un nivel de menos de 15% en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general

55

0,8-1,5 M₂O·Al₂O₃·0,8-6 SiO₂

5 en la que M es un catión monovalente, preferiblemente sodio. Estas composiciones contiene algo de agua combinada y se requiere que tengan una capacidad de intercambio de ion calcio de al menos 50 mg de CaO/g. Los aluminosilicatos sódicos preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO₂ en la fórmula anterior. Se pueden preparar fácilmente por reacción entre silicato sódico y aluminato sódico, como se describe ampliamente en la bibliografía. La relación de tensioactivos a aluminosilicato (cuando está presente) preferiblemente es mayor que 5:2, más preferiblemente mayor que 3:1.

10 Alternativa o adicionalmente a los coadyuvantes de detergencia aluminosilicato se pueden usar coadyuvantes de detergencia fosfato. En esta técnica, el término "fosfato" abarca las especies difosfato, trifosfato y fosfonato. Entre otras formas de coadyuvantes de detergencia figuran silicatos tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos laminares (por ejemplo, SKS-6 de Hoechst).

Preferiblemente, la formulación de detergente para lavado de ropa es una formulación de detergente de lavado de ropa que no tiene fosfato, esto es, contiene menos de 1% en peso de fosfato.

Enzimas

15 La composición puede comprender una o varias enzimas, lo que proporciona un comportamiento limpiador y beneficios de cuidado de la tela y sanitarios.

Entre las enzimas contempladas especialmente figuran proteasas, alfa-amilasas, lipasas, peroxidasas/oxidasas, pectasas, liasas y manasas, o mezclas de las mismas.

En el documento WO 2007/087257 se divulgan la mayoría de lipasas adecuadas.

20 Agente fluorescente

La composición preferiblemente comprende u agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes son muy conocidos y muchos de los mismos están disponibles comercialmente. Usualmente, estos agentes fluorescentes se suministran y usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales sódicas. La cantidad total del agente o agentes fluorescentes usados en la composición generalmente es de 0,005 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,1% en peso. Las clases preferidas de agentes fluorescentes son: compuestos 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 Pirazoiina, por ejemplo Blankophor SN. Los agentes fluorescentes preferidos son: 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol sódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxiethyl)amino 1,3,5-triazin-2-il]amino]-estilbeno-2,2'-disulfonato disódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]amino} estilbeno-2,2'-disulfonato disódico y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.

Perfume

35 La composición comprende preferiblemente un perfume. Preferiblemente el perfume está en una proporción de 0,001 a 3% en peso, muy preferiblemente de 0,1 a 1% en peso. Se dan numerosos ejemplos adecuados de perfumes en la CFTA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, publicada por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition, publicada por Schnell Publishing Co. Es un lugar común para una pluralidad de componentes de perfume presentes en una formulación. En las composiciones de la presente invención se considera que estén presentes cuatro o más, preferiblemente cinco o más, más preferiblemente seis o más o incluso siete o más componentes de perfume diferentes.

40 En mezclas de perfumes, preferiblemente de 15 a 25% en peso son notas destacadas. Poucher (Journal of the Society of Cosmetic 6(2): 80 [1955]) define las notas destacadas. Las notas destacadas preferidas se seleccionan entre aceites de cítricos, linalol, acetato de linalilo, óxido de romero, dihidromircenol y cis-3-hexanol.

El perfume y la nota destacada se pueden usar para matizar el beneficio de blancura de la invención.

Parte Experimental

45 **Ejemplo 1**

Se prepararon gránulos de un tamaño medio de partícula de 100 micrómetros por secado por pulverización de suspensiones acuosas que contenían los ingredientes. Los gránulos tenían la composición siguiente:

Gránulo 1

57% de Acid Violet 50

50 43% de Na₂SO₄

Gránulo 2

57% de Acid Violet 50

33% de Na₂SO₄
 10% de Sokolan^{MC} CP5 de BASF, la sal sódica de un copolímero de ácido acrílico/ácido maleico.

Gránulo 3
 62% de Acid Violet 50

5 28% de Na₂SO₄
 10% de carboximetilcelulosa sódica (SCMC).

Ejemplo 2

10 Se mezclaron 0,3% en peso de los gránulos del ejemplo 1 con sulfato sódico durante 5 min. Se tamizó el sulfato sódico para que resultara la fracción de 250 a 500 micrómetros . Después de mezclar se midió el color usando un reflectómetro y se expresó como el valor ΔE en relación al sulfato sódico que no contenía colorante. Los resultados se dan en la siguiente tabla

| | ΔE |
|-----------|----|
| Gránulo 1 | 37 |
| Gránulo 2 | 28 |
| Gránulo 3 | 15 |

15 El gránulo 2 contiene el mismo nivel de Acid Violet 50 que el gránulo 1. El gránulo 3 contiene ligeramente más Acid Violet 50 que el gránulo 1.

La fragmentación de los gránulos en el proceso de mezcla conduce a la decoloración del sulfato sódico. Los gránulos que contienen los polímeros dan un valor de ΔE más bajo, lo que indica que son más fuertes.

El gránulo 2 tenía un valor de ΔE más bajo que el gránulo 1, lo que indica que es más fuerte.

El gránulo 3 tenía un valor de ΔE más bajo que el gránulo 1, lo que indica que es más fuerte.

20 **Ejemplo 3**

25 Se añadieron los gránulos secados por pulverización de los ejemplos 1 a un polvo detergente granular blanco que consistía en 20% de tensioactivo, 30% de Na₂CO₃ resto de Na₂SO₄, y componentes minoritarios, de manera que el polvo contenía 0,0018% en peso de Acid Violet 50. El polvo se mezcló vigorosamente y se puso en cartones abiertos de plástico, que se almacenaron a temperatura y humedad ambiente. Las muestras se examinaron después de almacenamiento durante 1 día, examinándose el color de los polvos.

Gránulo 1: polvo púrpura claro

Gránulo 2: polvo blanco

Gránulo 3: polvo blanco

30

35

REIVINDICACIONES

1. Una composición granular de detergente para lavado de ropa que comprende:

(a) de 0,00005 a 0,2% en peso de un gránulo de colorante secado por pulverización, en el que el gránulo de colorante comprende:

- (i) de 20 a 90% en peso de un colorante de matización azul o violeta;
- (ii) de 1 a 20% en peso de un polímero que contiene ácido carboxílico;
- (iii) de 0 a 60% en peso de una sal de metal alcalino seleccionada entre sulfato sódico y cloruro sódico;

(b) de 2 a 70% en peso de un tensioactivo;

(c) de 5 a 50% en peso de un coadyuvante de detergencia seleccionado entre materiales secuestradores de calcio, materiales precipitantes, y materiales intercambiadores de ion calcio, y

(d) de 0,05 a 50% en peso de una sal soporte soluble en agua, y

(e) de 0 a 20% en peso de otros ingredientes.

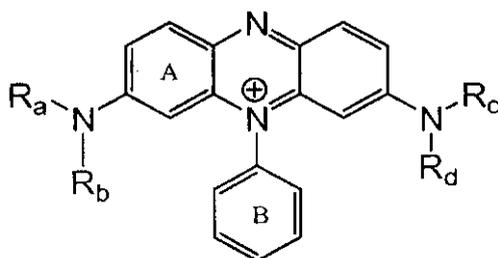
2. Una composición granular de detergente para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero que contiene ácido carboxílico es carboximetilcelulosa sódica.

3. Una composición granular de detergente para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el gránulo de colorante secado por pulverización tiene un tamaño medio de grano, APS, de 0,1 a 300 micrómetros.

4. Una composición granular de detergente para lavado de ropa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el colorante es seleccionado entre colorantes catiónicos, colorantes aniónicos y colorantes alcoxilados no cargados.

5. Una composición granular de detergente para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el colorante es seleccionado entre:

(1) colorantes ácidos de azina, en los que el colorante ácido de azina tiene la estructura de núcleo siguiente



en la que R_a , R_b , R_c y R_d son seleccionados entre H, una cadena alquilo ramificada o lineal C_{1-7} , bencilo, un fenilo y un naftilo,

el colorante está sustituido con al menos un grupo SO_3^- o $-CCO^-$;

el anillo B no presenta un grupo negativamente cargado o una sal del mismo;

y el anillo A puede estar sustituido además formando un naftilo;

opcionalmente el colorante está sustituido por grupos seleccionados entre: amina, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I, F y NO_2 ;

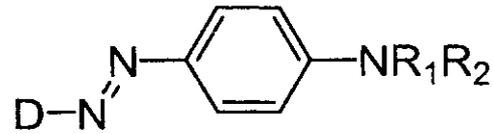
(2) un colorante catiónico de azina;

(3) un colorante catiónico moazo seleccionado entre colorantes de tiazolio, colorante de isotiazolio, colorante de piridina/piridazina;

(4) colorante catiónico de naftolactama;

(5) colorantes Direct Violet y Direct Blue;

(6) colorantes alcoxilados no modificados, preferiblemente monoazo de la fórmula siguiente:



en la que D denota un grupo aromático o heteroaromático y R_1 y R_2 son seleccionados entre cadenas de polioxialqueno que tienen 2 o más unidades repetidas.

- 5 6. Una composición granular de detergente para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el colorante es seleccionado entre acid blue 59, acid blue 98 y acid violet 50.
7. Una composición granular de detergente para lavado de ropa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende un agente fluorescente seleccionado entre el grupo consistente en 2-(4-estiril-3-sulfenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol sódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxietil)amino 1,3,5-triazin-2-il]]amino}-estilbeno-2-2' disulfonato disódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]]amino} estilbeno-2-2'-disulfonato disódico y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.
- 10