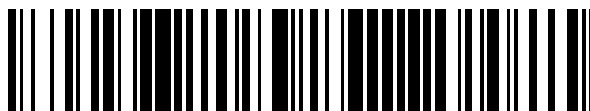


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 067**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/40** (2006.01)

**C11D 3/42** (2006.01)

**C11D 1/83** (2006.01)

**C11D 3/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2013 E 13737830 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2875113**

54 Título: **Composición de detergente brillante**

30 Prioridad:

**17.07.2012 EP 12176664**

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

**04.08.2016**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)**

**Weena 455**

**3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**BATCHELOR, STEPHEN, NORMAN y**

**BIRD, JAYNE, MICHELLE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 579 067 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**

Composición de detergente brillante

**Campo de la invención**

La invención concierne a formulaciones de detergente con colorantes.

**5 Antecedentes de la invención**

El documento WO2011/011799 (Procter and Gamble) describe colorantes de tiofeno violetas con que tiene un grupo aniónico unido covalentemente a grupos alcoxi para su uso en detergentes de lavandería para blanquear materiales textiles.

10 Para obtener otros colores estéticos en el detergente, se mezclan colorantes violetas de tiofeno aniónico con colorantes adicionales. La brillantez de color es un atributo clave de color que desea el consumidor. Los consumidores no gustan de colores apagados.

**Sumario de la invención**

Se ha descubierto que mezclas de colorantes violetas de tiofeno y colorantes azules de trifenil metano se vuelven azul más brillante tras exposición a la luz solar.

15 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de detergente que comprende:

(i) de 0,0001 a 0,01 % en peso, preferentemente de 0,0005 a 0,005 % en peso, de un colorante violeta de tiofeno alcoxilado aniónico que comprende un grupo aniónico unido covalentemente a grupos alcoxi;

(ii) un colorante azul de trifenil metano, en el que la proporción molar del colorante azul de trifenil metano a colorante violeta de tiofeno alcoxilado aniónico está en el intervalo de 1:1 a 1:3; y

20 (iii) de 5 a 70 % en peso de tensioactivos seleccionado de tensioactivos aniónicos y no iónicos.

La composición detergente puede estar en cualquier forma física sólida, preferentemente granular o líquida, más preferentemente una composición detergente líquida. Las composiciones detergentes líquidas son preferentemente isotrópicas.

**Descripción detallada de la invención****25 Tensioactivo**

En general, los tensioactivos del sistema tensioactivo pueden elegirse a partir 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" publicada por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª ed., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente, los tensioactivos usados son saturados.

30 Preferentemente, la composición comprende entre 5 a 70 % en peso de tensioactivos seleccionados de tensioactivos aniónicos y no iónicos, más preferentemente de 10 a 30 % en peso. La fracción de tensioactivo no iónico es preferentemente de 0,05 a 0,75 del % en peso total del tensioactivo aniónico y no iónico, preferentemente de 0,1 a 0,6, más preferentemente de 0,3 a 0,6, lo más preferentemente de 0,45 a 0,55.

**35 No iónico**

Los compuestos detergentes no iónicos 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 alquil fenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno, ya sea solo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos preferidos son condensados de alquil C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> fenol-óxido de etileno, generalmente 5 a 9 EO, es decir, 5 a 9 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes lineales o ramificados, primarios o secundarios, de C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>, alifáticos con óxido de etileno, con 5 a 9 EO.

45 El tensioactivo no iónico preferentemente contiene un alcoxilato de alquilo. El alcoxilato de alquilo es preferentemente un etoxilato de alquilo, con fórmula R<sup>1</sup>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>OH: donde R<sup>1</sup> es un grupo alquilo que puede ser primario o secundario y contiene C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> átomos de carbono. Más preferentemente, R<sup>1</sup> es una cadena de alquilo primario de C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>. p es de 5 a 9, preferentemente de 7 a 9.

El alcoxilato de alquilo preferido es preferentemente mayor que 50 % de todo el no iónico presente, más preferentemente mayor que 70 %, lo más preferentemente mayor que 90 %.

1) Tensioactivos aniónicos

Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son normalmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos 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 superiores. Son ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados alquil sulfatos de sodio y potasio, especialmente aquellos obtenidos al sulfatar alcoholes de C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> superiores, producidos, por ejemplo, a partir de sebo o aceite de coco, alquil C<sub>9</sub> a C<sub>20</sub> benceno sulfonatos de sodio y potasio, en particular alquil C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub> secundario benceno sulfonatos lineales de sodio; y alquil gliceril éter sulfatos de sodio, especialmente aquellos éteres de los alcoholes superiores derivados de semilla de palma, sebo o aceite de coco, metil éster sulfonatos y alcoholes sintéticos derivados de petróleo. Son tensioactivos aniónicos más preferidos lauril éter sulfato de sodio (SLES), particularmente preferido con 1 a 3 grupos etoxi, alquil C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub> benceno sulfonatos de sodio y alquil C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub> sulfatos de sodio. Las cadenas de los tensioactivos pueden ser ramificadas o lineales.

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

Preferentemente, al menos 50 % en peso del tensioactivo aniónico se selecciona de: alquil C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub> benceno sulfonatos de sodio; y alquil C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub> sulfatos de sodio. Aún más preferentemente, el tensioactivo aniónico es alquil C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub> benceno sulfonatos de sodio.

Colorante de tiofeno violeta

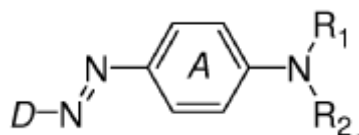
El colorante de tiofeno alcoxilado aniónico es de color violeta en solución acuosa. En solución acuosa, preferentemente tienen una absorción óptima máxima en el intervalo visible de 550 a 590 nm, más preferentemente 560 a 580 nm. Esto se mide usando un espectrómetro UV-VIS en solución acuosa.

El colorante tiene un coeficiente de extinción molar máximo a una longitud de onda en el intervalo de 400 a 700 nm de al menos 30.000 mol<sup>-1</sup> l cm<sup>-1</sup>, preferentemente mayor que 50.000 mol<sup>-1</sup> l cm<sup>-1</sup>.

Los colorantes de tiofeno alcoxilado aniónicos son preferentemente de la siguiente forma genérica. Colorante-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>. El grupo NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> está unido a un anillo aromático del colorante.

Donde al menos uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se selecciona independientemente de cadenas de polioxilalquileo que tienen 2 o más unidades de repetición y preferentemente que tienen 2 a 12 unidades de repetición, en las que la cadena de polialquileo está terminada por un grupo aniónico. Los ejemplos de cadenas de polioxilalquileo incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de glicidol, óxido de butileno y mezclas de los mismos.

El colorante es preferentemente de la forma:



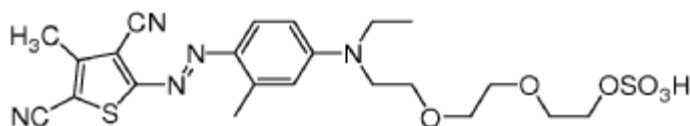
donde D es un grupo tiofeno y el grupo A puede estar sustituido con grupos orgánicos no cargados adicionales. Los grupos orgánicos no cargados preferidos son NHCOCH<sub>3</sub>, metilo, etilo, metoxi y etoxi.

Preferentemente, las cadenas de polioxilalquileo son polietoxilatos con preferentemente 2 a 7 etoxilatos.

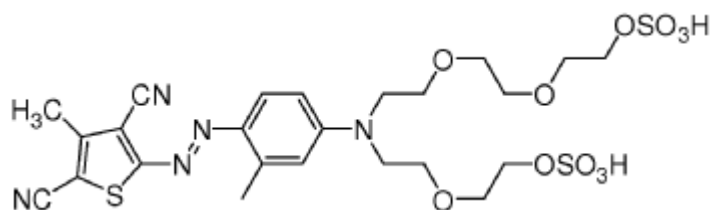
El colorante de tiofeno alcoxilado aniónico es preferentemente un colorante mono-azo.

Preferentemente, la única especie cargada en el colorante es un grupo sulfonato o carboxilato; más preferentemente la única especie cargada en el colorante es un sulfonato (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

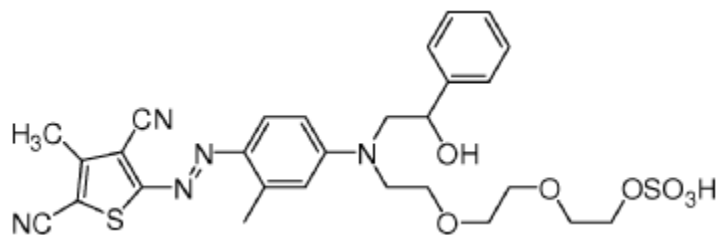
Ejemplos preferidos del colorante son:



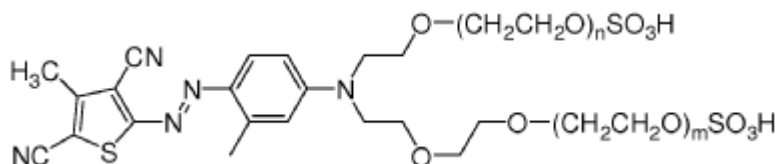
40



y,



Más preferentemente el colorante es de la forma:



5

donde n es de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 7 y donde m es de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 o 7.

#### Colorante azul

El colorante azul contiene un cromóforo de trifenilmetano.

10 El colorante azul es de color azul en solución acuosa. El azul incluye verde-azul. En solución acuosa, el colorante azul preferentemente tiene una absorción óptica máxima en el intervalo visible de 590 a 660 nm, más preferentemente 600 a 650 nm. Esto se mide usando un espectrómetro UV-VIS en solución acuosa.

Muchos de tales colorantes se enumeran como colorantes azules ácidos en el Colour Index (Society of Dyers and Colorists and American Association of Textile Chemists and Colorists).

15 La proporción molar de colorante azul de trifenil metano a colorante violeta de tiofeno está en el intervalo de 1:1 a 1:3.

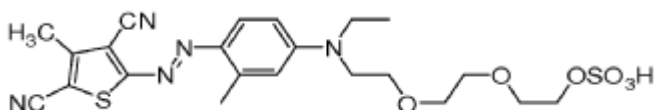
Preferentemente, el colorante azul es sulfonato y/o porta una cadena poli(alcoxi). Más preferentemente, el colorante azul es sulfonato.

20 Los colorantes de trifenil metano preferidos contienen 2 grupos amina, que están unidos a anillos aromáticos separados del colorante. Los colorantes de trifenilmetano preferidos son Azul ácido 1, Azul ácido 3, Azul ácido 5, Azul ácido 7, Azul ácido 9, Azul ácido 11, Azul ácido 13, Azul ácido 15, Azul ácido 17, Azul ácido 24, Azul ácido 34, Azul ácido 38, Azul ácido 75, Azul ácido 83, Azul ácido 91, Azul ácido 97, Azul ácido 93, Azul ácido 93:1, Azul ácido 97, Azul ácido 100, Azul ácido 103, Azul ácido 104, Azul ácido 108, Azul ácido 109, Azul ácido 110 y Azul ácido 213.

#### Fase experimental

##### Ejemplo 1

25 Se crearon soluciones de detergente que contenían 7,28 % en peso de tensioactivo aniónico y 7,28 % en peso de tensioactivo no iónico. El tensioactivo aniónico era alquilo lineal benceno sulfonato. El no iónico era a partir de etoxilato de alquilo primario con un grupo alquilo primario de C12-C15 y 7 moles de etoxilato por 1 mol de grupo alquilo. El colorante de tiofeno aniónico (0,001 % en peso):



5 se añadió a las formulaciones, de manera que la densidad óptica (1 cm) a la absorción máxima en el intervalo de 400-700 nm era ~1. La solución era de color violeta. La muestra se dividió en 4 alícuotas, los colorantes azules se añadieron a un nivel, de manera que si se añadían a solución de detergente sola sin el colorante violeta tendrían una densidad óptica máxima de ~1. Los espectros UV-VIS de las formulaciones se midieron en una probeta de plástico de 1 cm. Las soluciones eran de color azul.

Se midió el valor de la densidad óptica a la absorción máxima del detergente en el intervalo visible (400-700 nm), OD(Max) y también el valor de 450 nm, OD(450).

OD(max) es una medida del color deseado y OD(450) una medida del no deseado (color apagado).

10 La fracción Brillantez = OD(max)/OD(450) proporciona una medida de la brillantez de la solución, mientras mayor es la fracción más brillante es la solución.

Las formulaciones en las probetas de plástico se irradiaron en un simulador de condiciones atmosféricas durante 30 minutos con luz solar simulada (385 W/m<sup>2</sup> 300-800 nm). Los espectros de UV-VIS se registraron entonces nuevamente.

El cambio en la brillantez se calculó de acuerdo con la siguiente fórmula:

15 • Brillantez = Brillantez (final) - Brillantez (inicial)

Un valor positivo indica un aumento en brillantez.

Los experimentos se repitieron cuatro veces y los resultados se resumen en la tabla a continuación:

Cromóforo de colorante azul	Colorante azul	Brillantez	Límites de confianza de 95 %
Azo (referencia)	Azul ácido 29	-0,87	0,20
Antraquinona (referencia)	Azul ácido 80	0,22	0,39
Fenazina (referencia)	Azul ácido 59	0,33	0,19
Trifenilmetano	Azul ácido 1	3,32	0,28

20 La mezcla de colorante violeta de tiofeno aniónico y colorante azul de trifenilmetano aumenta la brillantez de la solución detergente tras la irradiación.

**Ejemplo 2 - Fotoestabilidad de los colorantes azules**

25 Se crearon soluciones detergentes que contenían 7,28 % en peso de tensioactivo aniónico y 7,28 % en peso de tensioactivo no iónico. El tensioactivo aniónico era alquilo lineal benceno sulfonato. El no iónico era un etoxilato de alquilo primario con un grupo alquilo primario de C12-C15 y 7 moles de etoxilato por 1 mol de grupo alquilo. El colorante azul se añadió a un nivel de manera que la densidad óptica (1 cm) en la absorción máxima del colorante azul era ~1.

Los espectros UV-VIS de las formulaciones se midieron en una probeta de plástico de 1 cm. Las soluciones eran de color azul.

30 Se midió el valor de la densidad óptica en la absorción máxima del detergente en el intervalo visible (400-700 nm), OD(max). Las formulaciones en las probetas de plástico se irradiaron en un simulador de condiciones atmosféricas durante 30 minutos con luz solar simulada (385 W/m<sup>2</sup> 300-800 nm). Los espectros UV-VIS se registraron entonces nuevamente.

El porcentaje del colorante azul perdido (% colorante perdido) debido a fotoirradiación se calculó usando la ecuación:

35 **% colorante perdido = 100 x (1 - OD(después de irradiación)/OD(antes de irradiación))**

El experimento se repitió cuatro veces para cada uno de los colorantes azules del ejemplo 1.

Los resultados se dan en la tabla a continuación.

Cromóforo de colorante azul	Colorante azul	% colorante perdido	Límites de confianza de 95 %
Azo (referencia)	Azul ácido 29	61,3	4,1
Antraquinona	Azul ácido 80	10,0	0,8
Fenazina	Azul ácido 59	42,8	1,7
Trifenilmetano	Azul ácido 1	79,0	6,5

No existe correlación entre la fotoestabilidad de los colorantes azules solos y el aumento de brillantez observado en el ejemplo 1.

5 La fotoestabilidad aumenta en el orden

Azul ácido 1 (más bajo); Azul ácido 29; Azul ácido 59; Azul ácido 80 (más alto)

Tras la irradiación, la brillantez aumenta en el orden

Azul ácido 1 (mejor); Azul ácido 59; Azul ácido 80; Azul ácido 29 (peor)

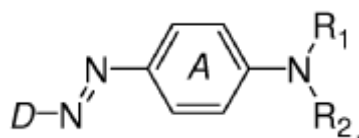
**REIVINDICACIONES**

1. Una composición detergente que comprende:

- 5 (i) de 0,0001 a 0,1 % en peso de un colorante violeta de tiofeno alcoxilado aniónico que comprende un grupo aniónico unido covalentemente a grupos alcoxi; y  
 (ii) un colorante azul de trifenil metano, en el que la proporción molar del colorante azul de trifenil metano a colorante violeta de tiofeno alcoxilado aniónico está en el intervalo de 1:1 a 1:3; y  
 (iii) de 5 a 70 % en peso de los tensioactivos seleccionados de tensioactivos aniónicos y no iónicos.

2. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición detergente es una composición detergente líquida.

10 3. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el colorante violeta de tiofeno alcoxilado aniónico es de la forma:



15 en la que *D* es un grupo tiofeno y al menos uno de *R*<sub>1</sub> y *R*<sub>2</sub> se seleccionan independientemente de cadenas de polioxialquileo que tienen 2 o más unidades de repetición, y en la que al menos una de las cadenas de polialquileo de *R*<sub>1</sub> o *R*<sub>2</sub> está terminada por el grupo aniónico.

4. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 3, en la que las cadenas de polioxialquileo tienen de 2 a 12 unidades de repetición.

5. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 4, en la que las cadenas de polioxialquileo tienen de 2 a 7 unidades de repetición.

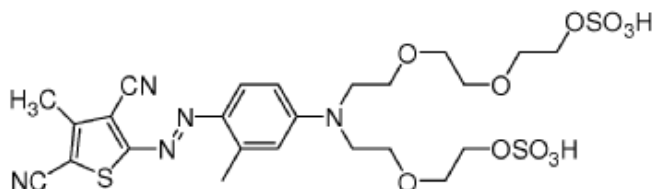
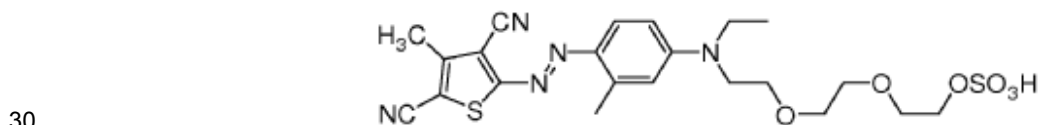
20 6. Una composición detergente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que las unidades de polioxialquileo son etoxilatos.

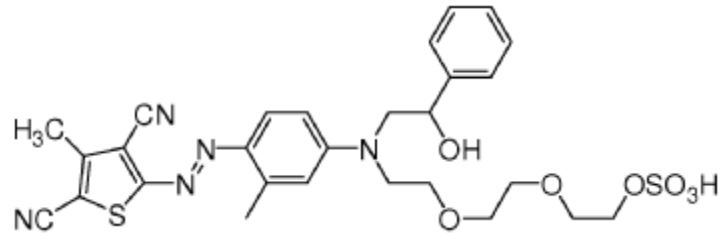
7. Una composición detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la única especie cargada en el colorante violeta de tiofeno alcoxilado aniónico es un grupo sulfonato o carboxilato.

25 8. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la única especie cargada en el colorante violeta de tiofeno alcoxilado aniónico es un grupo sulfonato (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

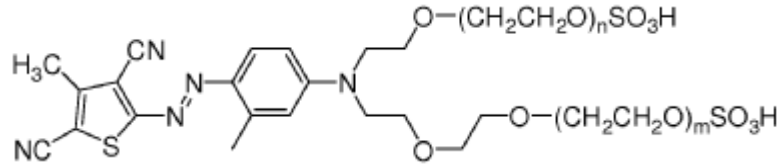
9. Una composición detergente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en la que el anillo *A* está sustituido con un grupo seleccionado de: NHCOCH<sub>3</sub>, metilo, etilo, metoxi y etoxi.

10. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el colorante violeta de tiofeno alcoxilado aniónico se selecciona de:





y



en las que n se selecciona de: 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6 y 7 y m se selecciona de: 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6 y 7.

- 5 11. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el alquilo y alquilo sustituido se seleccionan de:  $-CH_3$ ;  $-C_2H_5$ ;  $-C_2H_4OH$ ; y  $-C_2H_4CN$ .
12. Una composición detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el colorante azul está unido covalentemente a un grupo seleccionado de sulfonato y una cadena de polialcoxi.
- 10 13. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el colorante azul se selecciona de: Azul ácido 1, Azul ácido 3, Azul ácido 5, Azul ácido 7, Azul ácido 9, Azul ácido 11, Azul ácido 13, Azul ácido 15, Azul ácido 17, Azul ácido 24, Azul ácido 34, Azul ácido 38, Azul ácido 75, Azul ácido 83, Azul ácido 91, Azul ácido 97, Azul ácido 93, Azul ácido 93:1, Azul ácido 97, Azul ácido 100, Azul ácido 103, Azul ácido 104, Azul ácido 108, Azul ácido 109, Azul ácido 110 y Azul ácido 213.