

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 487**

51 Int. Cl.:

<b>C11D 17/06</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/37</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/39</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/40</b>	(2006.01)
<b>C11D 3/42</b>	(2006.01)
<b>C11D 17/02</b>	(2006.01)
<b>C11D 17/04</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2008 PCT/EP2008/062876**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2009 WO09047128**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2008 E 08804761 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2195410**

54 Título: **Ingredientes de rendimiento en partículas de película**

30 Prioridad:

**12.10.2007 IN MU20372007  
08.01.2008 EP 08150103**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.01.2017**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)  
Weena 455  
3013 AL Rotterdam , NL**

72 Inventor/es:

**BATCHELOR, STEPHEN, NORMAN;  
CUTRONA, JANETTE;  
VAN DRIEL, RUDOLF, GOVERT;  
GEERSE, KEES, BERT y  
LEMPERS, EDWIN, LEO, MARIO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones:**

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

**ES 2 598 487 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

Ingredientes de rendimiento en partículas de película

La presente invención se refiere a composiciones detergentes granulares que comprenden una pluralidad de partículas de película.

### 5 Antecedentes

Se conoce la inclusión de partículas visualmente contrastantes en composiciones detergentes para lavar la ropa granulares. Las partículas contrastantes pueden administrar un ingrediente funcional o pueden simplemente proporcionar una señal visual al usuario.

10 En el documento US 4082682, se agrega una proporción minoritaria de partículas de jabón alargadas de colores contrastantes a un polvo detergente. Las partículas contrastantes comprenden un tinte y un agente de fluorescencia no sustantivos para el tejidotejido. El polvo comprende un compuesto mejorador de la detergencia. Las partículas de jabón brindan detergencia a la composición y reducen la formación de espuma. Dado que las partículas de jabón podrían hundirse en el tejidotejido se dice que la ventaja de las partículas es que no producen manchas en el tejidotejido con la que entran en contacto.

15 En el documento GB2358403A se ha mezclado en seco una composición detergente en polvo que tiene una proporción importante de partículas blancas o de color claro en una menor proporción de cuerpos lamelares visualmente contrastantes de tamaño de partícula promedio significativamente mayor en al menos una dimensión que el tamaño de partícula promedio de las partículas blancas o de color claro. Los ejemplos utilizaron cuerpos de forma circular o de estrella contrastantes hechos de película polimérica soluble en agua de colores. Los cuerpos  
20 visualmente contrastantes pueden contener opcionalmente ingredientes detergentes funcionales.

El documento W02006/079416 propone emplear una partícula de película muy soluble como una señal visual. Se sugiere la posibilidad de incluir ingredientes funcionales dentro de la película, p. ej. agentes activos en superficie, perfume, antioxidante, antiespumante. Ejemplos en esta solicitud comparan polvos detergentes que contienen un 0,1 % en peso de señales visuales hechas con alcohol polivinílico con señales visuales de goma arábica.  
25 Adecuadamente, las partículas de película podrían seleccionarse de modo que atraviesen un tamiz de 1400  $\mu\text{m}$ , pero no uno de 500  $\mu\text{m}$ .

Se sabe que se agregan ingredientes sensibles a polvos para lavar la ropa como gránulos fabricados separadamente. Este procedimiento puede denominarse mezclado en seco o post-dosificación.

30 El documento US4176079 describe una alternativa a gránulos de post-dosificación. Se incorpora una enzima en una película soluble en agua y la película funcional así producida se corta en cuadrados, rectángulos o bandas y se agrega a un polvo detergente. Las composiciones típicas de aditivo de película son 48,7 % de alcohol polivinílico y 43,8 % de tensioactivo no iónico (el resto agua y enzima). El aditivo de película funcional cortada tiene un área de superficie de 300  $\text{mm}^2$ .

35 El documento US 2005/0075261 A1 se refiere a una partícula soluble en agua y/o dispersable en agua que comprende un ingrediente activo, preferentemente una enzima, en una matriz que comprende el 20-95 % de la partícula de un polímero de alcohol polivinílico especificado. Los ejemplos elaboran la partícula aplicando una acción de corte a una cinta extrudida. Esto tendería a elaborar una partícula granular (esférica). Otros ingredientes activos sugeridos para su inclusión a niveles del 0,1 al 55 % incluyen: blanqueadores, activadores de blanqueo, catalizadores de blanqueo, abrillantadores y fotoblanqueadores. El tamaño de partícula oscila entre 200  $\mu\text{m}$  y 2000  
40  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 250  $\mu\text{m}$  y 800  $\mu\text{m}$ . En una forma de realización en la que la partícula extrudida (cilíndrica) no está cortada puede tener hasta 20 mm de largo, pero es preferentemente de menos de 1 mm de largo y tiene una distribución de tamaño de partículas preferido de 100  $\mu\text{m}$  a 800  $\mu\text{m}$ .

Sigue existiendo una cantidad de problemas relacionados con el uso de partículas de película en composiciones detergentes granulares, especialmente detergentes para lavar la ropa granulados.

45 Un problema importante es elaborar una partícula de película de señal visual que ayude a limpiar. Sorprendentemente, los autores de la invención han encontrado ahora nuevos beneficios de liberación de ingredientes de beneficio específicos a partir de una partícula de película.

### Sumario de la invención

50 De acuerdo con la presente invención se proporciona una composición detergente granular que comprende una pluralidad de partículas de película, cada partícula de película comprende al menos el 30 % de polímero y el 0,01-1 % en peso de un ingrediente de beneficio seleccionado a partir del grupo que comprende tinte matizador caracterizado porque el grosor de cada partícula de película es de 0,5 mm como máximo y el área transversal de cada partícula de película está comprendida entre 4  $\text{mm}^2$  y 100  $\text{mm}^2$ .

**Descripción detallada de la invención**

Las composiciones detergentes para lavar la ropa granulares están compuestas principalmente por tensioactivos y electrólitos. Los tensioactivos típicos incluyen alquilbencensulfonatos lineales, sulfatos de alcohol primario, etoxisulfatos de alcohol lineales y alcohol etoxilatos. Los electrólitos típicos son materiales inorgánicos tales como sulfato de sodio, cloruro de sodio, tripolifosfatos de sodio, carbonato de sodio, sílices y zeolitas y materiales orgánicos tales como policarboxilatos y ácido cítrico.

Para dar beneficios de lavado adicionales, pueden incluirse a niveles bajos ingredientes de beneficio, a saber agentes de fluorescencia, tintes matizadores, fotoblanqueadores, antioxidantes y catalizadores. Dichos ingredientes de beneficio son sumamente efectivos en materia de costo cuando se agregan a niveles muy bajos, típicamente de menos del 0,1 % en peso de la composición. Los ingredientes de beneficio usualmente se granulan y luego se post-dosifican en la composición granular. Esto inevitablemente da como resultado altas concentraciones localizadas del ingrediente de beneficio, lo que puede causar problemas si se ponen en contacto con determinados tejidos antes de que tengan una oportunidad de disolverse o dispersarse en el licor de lavado. Este problema está causado por la alta concentración localizada del ingrediente de beneficio y no por el tiempo de su liberación. El problema se produce especialmente en el caso de ingredientes de beneficio de bajo peso molecular que causan daños a los tejidos cuando están presentes a concentraciones muy altas, especialmente si se administran desde un sustrato portador que tenga una mayor solubilidad y/o dispersibilidad que el ingrediente de beneficio.

El encapsulado del ingrediente o ingredientes de beneficio dentro de la película polimérica soluble proporciona una solución a este problema. La cantidad de ingrediente de beneficio en la partícula de película es preferentemente 0,05 al 1,0 % en peso de la partícula de película.

Las partículas de película se vuelven convenientemente visibles por medio de un tinte no sustantivo para tejido que les da un color contrastante con respecto a los gránulos que forman el resto de la composición granular.

Las composiciones detergentes granulares de color más claro que las partículas de película incluyen ventajosamente algo de agente de fluorescencia y/o tinte matizador en los gránulos para dar un mayor contraste entre los gránulos y las partículas de película.

La composición detergente granular es preferentemente muy alcalina cuando se disuelve en agua desionizada. Una solución al 0,1 % a 25 °C tiene un pH > 10,5. Para lograr este pH la composición detergente granular puede comprender ventajosamente silicato y/o carbonato.

La partícula de película está preferentemente más cerca de un pH neutro para proteger el o los ingredientes de beneficio que contiene. Tiene un pH comprendido entre 3 y 9, preferentemente entre 6 y 8 cuando se disuelve para formar una solución al 0,1 % en agua desionizada.

Aunque muchos polímeros solubles podrían ser adecuados para su inclusión en la partícula de película, la partícula de película comprende al menos alcohol polivinílico al 30 %. Para mejorar su solubilidad y facilitar la inclusión de los ingredientes de beneficio, las partículas de película comprenden además deseablemente entre el 5 y el 50 % en peso de tensioactivo. El contenido preferido de tensioactivo de las partículas de película es de al menos el 5 % de tensioactivo aniónico, más preferentemente un alquilsulfato.

Ingredientes adicionales opcionales son: adjuntos para ayudar en la fabricación de la película, por ejemplo agentes de liberación y agua. Además de su efecto en el control de la humedad relativa de la película, el agua también ayuda en la plastificación de la misma y regula su solubilidad.

El polímero puede seleccionarse entre los polímeros formadores de películas hidrosolubles, especialmente aquellos utilizados en la formulación de polvos detergentes. Los polímeros preferidos incluyen polímeros que se disuelven y/o dispersan completamente en el agua en el plazo de 30 minutos con agitación a una temperatura comprendida entre 293 y 333K.

Los polímeros hidrosolubles preferidos son aquellos capaces de conformarse como una película o masa sólida, por ejemplo como se describe en Davidson y Sittig, Water-Soluble Resins, Van Nostrand Reinhold Company, Nueva York (1968), Las resinas hidrosolubles preferidas incluyen alcohol de polivinilo, éteres de celulosa, óxido de polietileno, almidón, polivinilpirrolidona, poli(acrilamida), polivinil metil éter-anhídrido maleico, anhídrido polimaleico, anhídrido estireno maleico, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, polietilenglicoles, carboximetilcelulosa, sales de ácido poli(acrílico), alginatos, copolímeros de acrilamida, goma guar, caseína, series de resinas de etileno-anhídrido maleico, polietilenimina, etil hidroxietilcelulosa, etilmetilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, azúcares. Se prefieren las resinas formadoras de películas de alcohol polivinílico, hidrosolubles de bajo peso molecular.

Los alcoholes polivinílicos preferidos para uso en ello tienen un peso molecular promedio comprendido entre 1.000 y 1.000.000, preferentemente entre 5.000 y 250.000, por ejemplo entre 15.000 y 150.000. La hidrólisis, o alcoholólisis, se define como la terminación porcentual de la reacción donde los grupos acetato en la resina son sustituidos por grupos hidroxilo, -OH. Se prefiere un rango de hidrólisis del 60-99 % de resina formadora de película de alcohol polivinílico, a la vez que un rango más preferido de hidrólisis es el de alrededor del 70-90 % para resinas de alcohol

polivinílico formadoras de películas hidrosolubles. El rango de hidrólisis más preferido es el de 80-89 %. Como se emplea en esta solicitud, el término "alcohol polivinílico" incluye compuestos de polivinilacetato con los niveles de hidrólisis aquí divulgados.

5 Otro polímero adecuado es una película de alcohol polivinílico, hecha de un copolímero de alcohol polivinílico que tiene un comonomero que tiene una función carboxilato.

El grado preferido de APV solo absorbe agua a una HR bastante superior a la de las composiciones detergentes granulares. Así, protege los demás ingredientes de la película de la descomposición por agua y protege del corrimiento a los tintes solubles.

La partícula de película de señal visual puede comprender entre el 10 y el 80 % de polímero o mezcla polimérica.

10 Aunque puede emplearse cualquier tensioactivo o sistema tensioactivo adecuado, el tensioactivo es preferentemente un tensioactivo aniónico, especialmente si la composición granular comprende un mejorador.

15 Los tensioactivos aniónicos adecuados incluidos se conocen bien por los expertos en la técnica. Los ejemplos de tensioactivos tipo sulfonato o sulfato de alta espuma incluyen los alquilbencensulfonatos, particularmente alquilbencensulfonatos lineales que tienen longitud de cadena de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>; alquilsulfatos primarios y secundarios, particularmente alquilsulfatos primarios C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>; olefinsulfonatos; alquixilensulfonatos; dialquilsulfosuccinatos y éster sulfonatos de ácidos grasos. Por lo general se prefieren las sales de sodio.

En la bibliografía pública se puede encontrar más información, por ejemplo en "*Surface-Active Agents and Detergents*", Tomos I y II, de Schwartz, Perry y Berch.

20 Los tensioactivos aniónicos preferidos son los alquilbencensulfonatos, más especialmente alquilbencensulfonato lineal (LAS), que está preferentemente presente en una cantidad comprendida entre el 12 y el 24 % en peso, más preferentemente entre el 12 y el 22 % en peso y especialmente entre el 15 y el 22 % en peso.

25 Incluso más preferidos son los sulfatos de alcohol primario (PAS), particularmente alcoholes primarios C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, preferentemente C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>; Un tensioactivo particularmente preferido es el sulfato de alcohol primario (PAS) con una longitud de cadena de carbono de 12. Pueden emplearse partículas de película de señales visuales que contienen hasta el 50 % de PAS.

La película puede contener además un segundo tensioactivo. El segundo tensioactivo se selecciona preferentemente entre tensioactivos anfóteros, tensioactivos dipolares, tensioactivos no iónicos y tensioactivos aniónicos etoxilados.

30 Los segundos tensioactivos anfóteros preferidos son óxidos de amina. El óxido de amina más preferido es óxido de cocodimetilamina.

Los segundos tensioactivos dipolares preferidos son las betaínas y especialmente las amidobetaínas, por ejemplo cocoamidopropilbetaína.

35 Los segundos tensioactivos no iónicos preferidos incluyen los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos etoxilados C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> con un promedio de entre 1 y 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y más especialmente los alcoholes alifáticos C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> primarios y secundarios etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

Los segundos tensioactivos aniónicos etoxilados preferidos incluyen alquiléter sulfatos (sulfatos de alcohol etoxilados).

40 También son adecuados para usar como segundos tensioactivos en las señales visuales de la presente invención las monoetanolamidas de alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, por ejemplo, coco monoetanolamida.

El segundo sistema tensioactivo usado en la partícula de película puede comprender adicionalmente cantidades menores, p. ej. menos del 5 % de la película, de tensioactivo catiónico.

El tensioactivo puede ser empleado a un nivel de hasta el 90 %, preferentemente hasta el 75 %, lo más preferentemente de hasta el 60 % en peso en la película.

45 La señal visual tiene que ser fácilmente visible en el licor de lavado así como también contra el fondo de la formulación detergente, por lo tanto está preferentemente coloreada. Pueden incluirse colorantes no sustantivos para el tejido en la composición de película a un nivel comprendido entre el 0,001 y el 0,5 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 0,3 % en peso de la película.

50 Los colorantes adecuados incluyen cualesquiera que se usen para colorear detergentes líquidos o en polvo. Los colores preferidos son amarillo, azul, violeta, púrpura, rojo, naranja, verde, rosa.

Para lograr el uso más efectivo de sus productos de lavado muchos consumidores remojan sus prendas en una solución de composición detergente para lavar la ropa. A menudo las prendas se ponen en agua, se rocía la composición detergente en la parte superior y las prendas se dejan después entre 2 y 200 minutos. En este procedimiento, una composición detergente para lavar la ropa granular puede no disolverse por completo y puede producirse el manchado de los tejidos de la ropa con los ingredientes de beneficio. El manchado implica la solución incompleta de los gránulos y la subsiguiente formación de una alta concentración localizada del ingrediente de beneficio en contacto con el tejido de las prendas, esta sobredosis muy concentrada y localizada de ingrediente de beneficio puede gelificarse después y ello se inhibe luego de dispersión o solución adicional. El problema es lo más pronunciado y obvio con tintes y fotoblanqueadores donde aparecen manchas de color claro sobre el tejido de las prendas. El fenómeno reduce también la efectividad de los ingredientes de beneficio, porque no todo el ingrediente se hace disponible para el lavado completo.

Este problema se supera incorporando los ingredientes de beneficio en una película de polímero soluble que seguidamente se corta en trozos discretos que tienen área transversal baja de menos de 100 mm<sup>2</sup>. Dichas partículas de película pueden servir también como señales visuales dado que también incluyen tintes. Su función como una señal visual puede incrementarse aún más cortando las partículas de película en la forma de una flor con pétalos, o algún otro objeto natural tal. El área transversal tendría que ser de al menos 4 mm<sup>2</sup>. Por área transversal los autores de la invención se refieren al área de superficie real de un lado de la partícula plana.

Las partículas de película tienen la ventaja adicional de mantener los ingredientes de beneficio a menudo sensibles, alejados del pH elevado agresivo de una composición detergente para lavar la ropa base. Ello proporciona una señal visual clara al usuario de que está presente el ingrediente de beneficio. Es particularmente conveniente que la partícula de película flote cuando se añade primero a agua. Esto incrementa la visibilidad de la partícula de película en uso y puede también ayudar con la reducción del manchado u otro daño a los tejidos debido a la solución inicial que tiene lugar en la superficie, que es probable que esté lejos de la mayor parte de el tejido que se está lavando. Para asegurar que la partícula de película flote se prefiere que su densidad relativa sea menor que 0,8, más preferentemente menor que 0,5 y lo más preferentemente menor que 0,4.

El espesor de la película plana de la partícula de película es como máximo 0,5 mm. Preferentemente es menor a 0,3 mm, lo más preferentemente 0,2 mm. La película es de un espesor relativamente uniforme para permitir características de solución predecibles. La tolerancia del espesor es como mucho de más o menos el 20 %, preferentemente de más o menos el 10 %.

30 Tintes matizadores

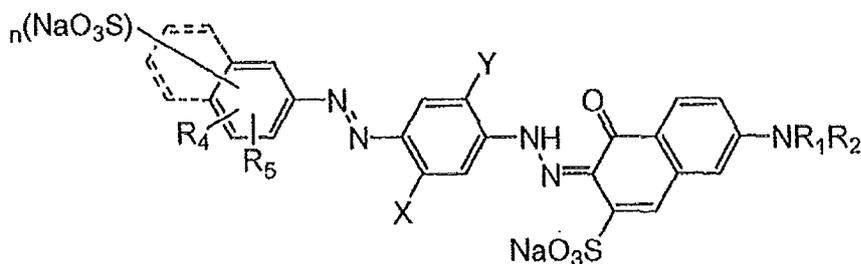
Las partículas de película comprenden entre el 0,01 y el 1 % en peso de un ingrediente de beneficio seleccionado de tinte matizador, para la blancura del tejido.

El tinte matizador se selecciona de:

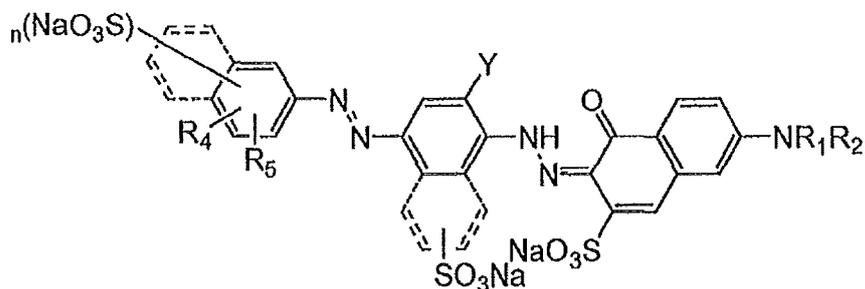
Tintes directos

35 Los tintes violeta directo y azul directo se prefieren incluso más que los pigmentos. Preferentemente, los tintes son *bis* o *tris*-azo. Los tintes basados en bencideno carcinógeno no se prefieren.

Lo más preferentemente, el tinte directo es un violeta directo de la siguiente estructura



o



en la que

R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo

R<sub>2</sub> es hidrógeno, alquilo o arilo sustituido o insustituido, preferentemente fenilo,

5 R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son independientemente hidrógeno o alquilo.

X e Y son independientemente hidrógeno, alquilo o alcoxi, preferentemente el tinte tiene X = metilo e Y = metoxi.

n es 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.

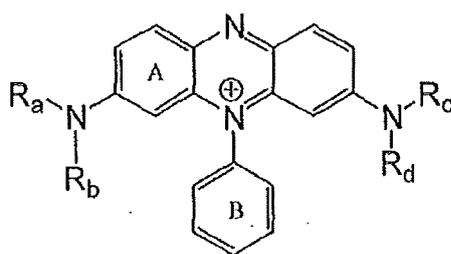
Los tintes preferidos son violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 26, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 41, violeta directo 51 y violeta directo 99.

10 En otra forma de realización el tinte directo puede estar covalentemente ligado a un fotoblanqueador, por ejemplo como se describe en el documento WO2006/024612.

#### Tintes ácidos

Los tintes ácidos sustantivos para el algodón dan beneficios a los tejidos que contienen algodón. Los tintes y mezclas de tintes preferidos son azules o violetas. Los tintes ácidos preferidos son:

15 (i) tintes de azina, donde el tinte tiene la siguiente estructura central:



en la que R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> y R<sub>d</sub> se seleccionan entre: H, una cadena de alquilo C1 a C7 ramificada o lineal, bencilo, un fenilo y un naftilo; el tinte está sustituido con al menos un grupo SO<sub>3</sub><sup>-</sup> o -COO<sup>-</sup>; el anillo B no lleva un grupo cargado negativamente o sal del mismo; y el anillo A puede sustituirse para formar un naftilo; el tinte está opcionalmente sustituido por grupos seleccionados entre: amina, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I, F y NO<sub>2</sub>.

20 Los tintes de azina preferidos son: azul ácido 98, violeta ácido 50 y azul ácido 59, más preferentemente violeta ácido 50 y azul ácido 98.

(II) violeta ácido 17, violeta ácido 50, negro ácido 1, rojo ácido 51, rojo ácido 17 y azul ácido 29.

#### Tintes hidrófobos

25 El ingrediente de beneficio puede comprender uno o más tintes hidrófobos seleccionados entre benzodifuranos, metina, trifenilmetanos, naftalimidias, pirazol, naftoquinona, antraquinona y cromóforos de tinte mono-azo o di-azo. Los tintes hidrófobos son aquellos que no contienen grupo solubilizante cargado en agua. Los tintes hidrófobos pueden seleccionarse a partir de los grupos de tintes dispersos y disolventes. Se prefieren la antraquinona azul y la

antraquinona violeta y el tinte mono-azo.

Los tintes preferidos incluyen violeta disolvente 13, violeta disperso 27, violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63 y violeta disperso 77.

#### Tintes básicos

- 5 Los tintes básicos son tintes orgánicos que llevan una carga positiva neta. Se depositan sobre el algodón. Son de particular utilidad para usar en composición que contenga predominantemente tensioactivos catiónicos. Los tintes pueden seleccionarse a partir de los tintes violeta básico y azul básico enumerados en el índice de colores. Los ejemplos preferidos incluyen los tintes básicos de triarilmetano, tinte básico de metano, tintes básicos de antraquinona, azul básico 16, azul básico 65, azul básico 66, azul básico 67, azul básico 71, azul básico 159; violeta
- 10 básico 19, violeta básico 35, violeta básico 38, violeta básico 48; azul básico 3; azul básico 75; azul básico 95; azul básico 122; azul básico 124; azul básico 141.

También pueden usarse tintes de mono-azo de tiazolio azules y violetas, como se describe en el documento WO 2007/084729.

#### Tintes reactivos

- 15 Los tintes reactivos son tintes que contienen un grupo orgánico capaz de reaccionar con celulosa y unir el tinte a la celulosa con un enlace covalente. Se depositan en el algodón. Preferentemente, el grupo reactivo se hidroliza o el tinte se ha sometido a reacción con una especie orgánica tal como un polímero, tal como para unir el tinte a esta especie. Los tintes pueden seleccionarse entre los tintes violetas reactivos y los tintes azules reactivos enumerados en el índice de colores. Los ejemplos son azul reactivo 19, azul reactivo 163, azul reactivo 182 y azul reactivo, azul
- 20 reactivo 96.

#### Conjugados de tintes

- Los conjugados de tintes se forman enlazando tintes directos, ácidos o básicos a polímeros o partículas a través de fuerzas físicas. Dependiendo de la elección del polímero o partícula se depositan en algodón o en productos sintéticos. En el documento WO2006/055787 se da una descripción. Pueden usarse como ingredientes de beneficio pero no se prefieren.
- 25

#### **Ejemplo 1**

Se preparó como sigue una película que contenía la sal [nitrolotris(2,1-etanodiiloxi)]tris[propanol] de violeta directo 9:

Se disolvió una solución al 30 % de polímero (alcohol polivinílico) y tensioactivo (lauriléter sulfato) en agua a 60 °C.

- 30 Después de la solución completa, se agregó el 0,8 % de la sal [nitrolotris (2,1-etanodiiloxi)]tris[propanol] de violeta directo 9 y se disolvió. Esta solución final se distribuye después como una capa delgada sobre una placa de vidrio de 24 x 34 cm y se seca a 70-90 °C en una estufa de secado.

Después de completarse el secado, se quita la película resultante de la placa de vidrio y se corta en las formas de partícula deseadas. Cuando las partículas de película se disolvieron en agua para elaborar una solución al 0,284 % en peso, la solución tenía una absorción óptica a 550 nm (longitud de trayecto 1 cm) de 0,875.

#### **Ejemplo 2**

Se crearon gránulos de carbonato de sodio que contenían nominalmente el 0,1 % en peso de la sal [nitrolotris(2,1-etanodiiloxi)]tris[propanol] de violeta directo 9 mezclando una solución acuosa del tinte con carbonato de sodio y secando. El tinte es un ingrediente de beneficio de agente matizador efectivo para la blancura del tejido.

- 40 Cuando los gránulos se disolvieron en agua para elaborar una solución al 1,83 % en peso, la solución tenía una absorción óptica a 550 nm (longitud de trayecto 1 cm) de 0,442. Por lo tanto, se calcula que la partícula de película contiene 13 veces más tinte por peso que los gránulos.

#### **Ejemplo 3**

- Se prepararon tres muestras de 3 g de un polvo para lavar. El polvo contenía 18 % en peso de LAS sódico, 73 % en peso de sales (silicato, tripolifosfato de sodio, sulfato de sodio, carbonato de sodio), el resto impurezas, agua y productos menores (enzimas y agente de fluorescencia). Las tres muestras se etiquetaron como A, B y C. Se agregaron a A 0,100 g del gránulo de carbonato del Ejemplo 2. Se agregaron a B 0,011 g del ingrediente de beneficio de tinte que contenía las partículas de película del Ejemplo 1. Se agregaron a C 0,084 g de las partículas de película del Ejemplo 1. Así, las cantidades de ingrediente de beneficio de tinte matizador en las muestras estaban en la proporción A:B:C de 1:1,4:11.

- 50 En los Ejemplos B y C la película de tinte se cortó en partículas de película con área transversal de 5 a 6 mm<sup>2</sup>.

Las muestras se mezclaron a fondo antes del uso.

- 5 Se colocó en un cubilete una pieza de 1,7 g de tejido de algodón tejido blanco, blanqueado, no mercerizado, de modo que el tejido llenaba el fondo del cubilete en una sola capa plana. A esto se le agregaron 100 ml de agua desmineralizada, después se roció la muestra A sobre el tejido. La solución se agitó suavemente durante 1 minuto después se dejó reposar 5 minutos. Se retiró el tejido y se la enjuagó cuidadosamente dos veces y se dejó secar.

Se repitió el experimento con las muestras B y C.

Una vez se han secado los tejidos se contó el número de manchas de tinte sobre las mismas. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Cantidad de manchas grandes	Cantidad de manchas pequeñas
A	18	106
B	0	2
C	7	3

- 10 Las manchas grandes tenían un diámetro de más de 1 mm. Las manchas pequeñas tenían un diámetro de menos de 1 mm.

Si bien las muestras B y C contienen más tinte que A, hay una enorme reducción en el manchado.

**Composiciones para lavar la ropa granulares ejemplares A, B, C, D**

Composición	A	B	C	D
NaLAS	15	20	10	12
NI(7EO)	-	-	-	8
Tripolifosfato de sodio	7	15	-	-
Jabón	-	-	-	1
Zeolita A24	-	-	-	17
Silicato de sodio	5	4	5	1
Carbonato de sodio	23	20	30	20
Sulfato de sodio	40	30	40	20
Carboximetilcelulosa	0,2	0,3	-	0,5
Percarbonato	-	3	-	10
TAED	-	0,8	-	4
Proteasa	0,005	0,01	-	0,005
Perfume	0,15	0,1	0,1	0,2
Perfume (pétalo)	0,01	-	0,03	0,05
Pétalo**	1	0,5	0,1	2
Amilasa (pétalo)	0,001	0,003	-	-
Celulasa	-	0,003	-	-
Agente de fluorescencia	0,1	0,15	0,05	0,3
Violeta Directo 9 (pétalo)	0,0002	0,0005	-	0,0004

ES 2 598 487 T3

Composición	A	B	C	D
Violeta Directo 99	-	-	0,0003	-
Violeta Disolvente 13	-	0,002	-	-
Violeta Disolvente 13 (pétalo)	-	-	0,001	0,004
Rojo Alimenticio 14 (pétalo)	0,001	-	-	-
Fotoblanqueador de Ftalocianina Sulfonada Zn	0,002	0,004	-	-
Agua/impurezas/productos menores	resto	resto	resto	resto
**El pétalo es una partícula de película con área transversal de 10 a 20 mm <sup>2</sup> y una composición de película consistente en tensioactivo de sulfato de alquilo primario y polímero de alcohol polivinílico.				

La cantidad dada en esta línea incluye las cantidades menores de ingredientes de beneficio incluidas en la partícula de película e identificadas separadamente por "(pétalo)".

5 Los niveles de enzima se dan como enzima pura porcentual. Los niveles de violeta directo 9, violeta directo 99, violeta disolvente 13 y fotoblanqueador de ftalocianina de Zn sulfonada se dan como tinte puro. NI(7EO) hace referencia a R-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, donde R es una cadena de alquilo de C12 a C15 y n es 7.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición detergente granular que comprende una pluralidad de partículas de película, comprendiendo cada partícula de película del 5 al 50 % en peso de tensioactivo, al menos el 30 % de alcohol poliovinílico y del 0,01 al 1 % en peso de un ingrediente de beneficio que comprende un tinte matizador
- 5 **caracterizada porque** el grosor de cada partícula de película es como máximo 0,5 mm y el área transversal de cada partícula de película está entre 4 mm<sup>2</sup> y 100 mm<sup>2</sup>.
2. Una composición detergente granular de acuerdo con la reivindicación 1 en la que las partículas de película se hacen visibles por medio de un tinte no sustantivo para el tejido que les proporciona un color que contrasta con la composición detergente granulada.
- 10 3. Una composición detergente granular de acuerdo con la reivindicación 2 en la que agente de fluorescencia y/o tinte matizador en los gránulos producen un contraste más alto entre los gránulos y las partículas de película.
4. Una composición detergente granular de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la que la composición es muy alcalina cuando se disuelve en agua desionizada (una solución al 0,1 % a 25 °C tiene un pH > 10,5 y las partículas de película tienen un pH comprendido entre 3 y 9, preferentemente entre 6 y 8 cuando se disuelven separadamente para formar una solución al 0,1 % en agua desionizada).
- 15 5. Una composición detergente granular de acuerdo con la reivindicación 4 en la que el polvo detergente granulado comprende silicato y/o carbonato.
6. Una composición detergente granular de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la que el polímero en la partícula de película comprende alcohol polivinílico.
- 20 7. Una composición detergente granular de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la que el tensioactivo comprende al menos el 5 % en peso de tensioactivo aniónico.
8. Una composición detergente granular de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en la que las partículas de película están fabricadas de un material de película soluble que flota en el licor de lavado formado por la solución de la composición detergente granulada.