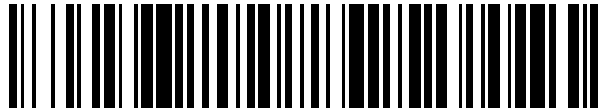


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 064**

51 Int. Cl.:

C11D 3/40 (2006.01)

C11D 3/42 (2006.01)

C11D 1/02 (2006.01)

C11D 1/66 (2006.01)

C11D 1/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2013 PCT/EP2013/064985**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14012921**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2013 E 13737249 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017 EP 2875112**

54 Título: **Composición de detergente brillante**

30 Prioridad:

17.07.2012 EP 12176666

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

18.07.2017

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

BACHELOR, STEPHEN, NORMAN y

BIRD, JAYNE, MICHELLE

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

Observaciones:

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

ES 2 625 064 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

5 Campo de la invención

La invención concierne a formulaciones de detergente con colorantes.

Antecedentes de la invención

10 WO2011/011799 (Procter and Gamble) describe colorantes violetas de tiofeno conteniendo un grupo catiónico unido covalentemente a grupos alcoxi para uso en detergentes de lavandería para blanquear textiles.

15 Para obtener otros colorantes estéticos en el detergente, los colorantes violetas catiónicos de tiofeno son mezclados con colorantes adicionales. La brillantez de color es un atributo clave de color que desea el consumidor. Los consumidores no gustan de colores apagados.

Breve descripción de la invención

20 Hemos encontrado que mezclas de colorantes violetas de tiofeno y colorantes azules de trifenil metano se vuelven de azul más brillante sobre la exposición a la luz solar.

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

25 (i) desde 0,0001 hasta 0,1% en peso, de preferencia desde 0,0005 hasta 0,005% en peso, de un colorante violeta catiónico de tiofeno alcoxilado comprendiendo un grupo catiónico unido covalentemente a grupos alcoxi;

30 (ii) un colorante azul seleccionado de la clase de cromóforo de cromóforo trifenil metano, en donde la proporción molar de colorante azul a colorante violeta catiónico de tiofeno alcoxilado está en el rango de 1:1 a 1:3; y,

(iii) desde 5 hasta 70% en peso de surfactantes seleccionados de surfactantes aniónicos y no iónicos.

35 La composición de detergente puede estar en cualquier forma física sólida, de preferencia granular o líquida, muy preferiblemente una composición de detergente líquido. Las composiciones de detergente líquido son de preferencia isotrópicas.

Descripción detallada de la invención**40 Surfactante**

En general, los surfactantes del sistema surfactante pueden ser elegidos de los surfactantes descritos "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, The I Hauser Verlag, 1981. De preferencia, los surfactantes usados son saturados.

50 De preferencia, la composición comprende entre 5 a 70% en peso de surfactantes seleccionados de surfactantes aniónicos y no iónicos, muy preferiblemente 10 a 30% en peso. La fracción de surfactante no iónico es de preferencia desde 0,05 hasta 0,75 del % en peso total del surfactante aniónico y no iónico, de preferencia desde 0,1 hasta 0,6, más preferiblemente desde 0,3 hasta 0,6, muy preferiblemente desde 0,45 hasta 0,55.

Compuesto no iónico

55 Los compuestos detergentes no iónicos adecuados, los cuales pueden ser usados incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos teniendo un grupo hidrofóbico 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 (C₆-C₂₂) 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 alifáticos de C₈ a C₁₈ lineales o ramificados, primarios o secundarios con óxido de etileno, con 5 a 9 EO.

65 El surfactante no iónico de preferencia contiene un alcoxilato de alquilo. El alcoxilato de alquilo es de preferencia un etoxilato de alquilo, con fórmula R¹(OCH₂CH₂)_pOH: donde R¹ es un grupo alquilo que puede ser primario o secundario y contiene C₁₀-C₁₆ átomos de carbono. Muy preferiblemente, R¹ es una cadena de alquilo primario de C₁₂-C₁₅. p es de 5 a 9, de preferencia de 7 a 9.

El alcoxilato de alquilo preferido es de preferencia mayor que 50% de todo el compuesto no iónico, más preferiblemente mayor que 70%, muy preferiblemente mayor que 90%.

5 1) Surfactantes aniónicos

Los compuestos detergentes aniónicos adecuados, los cuales pueden ser usados son usualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos teniendo radicales alquilo conteniendo desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, siendo el término alquilo usado para incluir la porción alquilo de radicales de acilo mayores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil sulfatos de sodio y potasio, especialmente aquéllos obtenidos al sulfatar alcoholes de C₈ a C₁₈ mayores, producidos, por ejemplo, a partir de sebo o aceite de coco, alquil (C₉-C₂₀) benceno sulfonatos de sodio y potasio, en particular alquil (C₁₀-C₁₅) benceno sulfonatos secundarios lineales de sodio; y alquil gliceril éter sulfatos de sodio, especialmente aquéllos éteres de los alcoholes mayores derivados de semilla de palma, sebo o aceite de coco, metil éster sulfonatos y alcoholes sintéticos derivados de petróleo. Los surfactantes aniónicos más preferidos son lauril éter sulfato de sodio (SLES), particularmente preferidos con 1 a 3 grupos etoxi, alquil (C₁₀-C₁₅) benceno sulfonatos de sodio y alquil (C₁₂-C₁₈) sulfatos de sodio. Las cadenas de los surfactantes pueden ser lineales o ramificadas.

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

De preferencia, al menos 50% en peso del surfactante aniónico es seleccionados de: alquil (C₁₁-C₁₅) benceno sulfonatos de sodio; y alquil (C₁₂-C₁₈) sulfatos de sodio. Aún más preferiblemente, el surfactante aniónico es alquil (C₁₁-C₁₅) benceno sulfonatos de sodio.

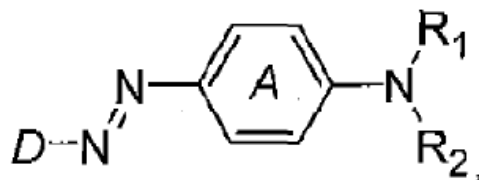
Colorante violeta de tiofeno

El colorante catiónico de tiofeno alcoxilado es de color violeta en solución acuosa. En solución acuosa, de preferencia tienen una absorción óptica máxima en el rango visible de 550 a 590 nm, más preferiblemente 560 a 580 nm. Esto es medido usando un espectrómetro UV-VIS en solución acuosa.

El colorante tiene un coeficiente de extinción molar máximo a una longitud de onda en el rango de 400 a 700 nm de al menos 30.000 mol⁻¹ L cm⁻¹, de preferencia mayor que 50.000 mol⁻¹ L cm⁻¹.

Los colorantes catiónicos de tiofeno alcoxilados son de preferencia de la siguiente forma genérica: Colorante-NR₁R₂. El grupo NR₁R₂ está unido a un anillo aromático del colorante. En donde al menos uno de R₁ y R₂ son seleccionados independientemente de cadenas de polioxialquileo teniendo 2 o más unidades de repetición y de preferencia teniendo 2 a 12 unidades de repetición, en donde la cadena de polialquileo es terminada por grupo catiónico. Ejemplos de cadenas de polioxialquileo incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de glicidol, óxido de butileno y mezclas de los mismos.

El colorante es de preferencia de la forma:



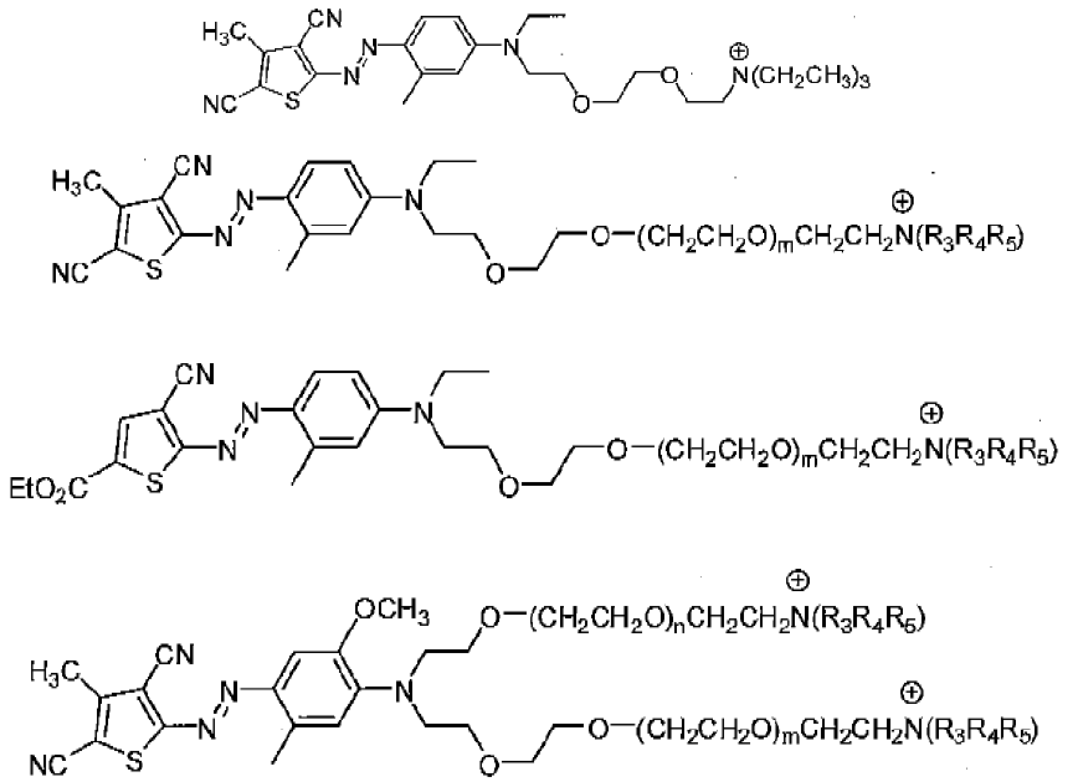
donde D es un grupo tiofeno y el grupo A puede ser substituido por grupos orgánicos no cargados adicionales. Los grupos orgánicos no cargados preferidos son NHCOCH₃, metilo, etilo, metoxi y etoxi.

De preferencia, las cadenas de polioxialquileo son polietoxilatos con preferiblemente 2 a 7 etoxilatos.

El colorante tiofeno alcoxilado catiónico es de preferencia un colorante mono-azo.

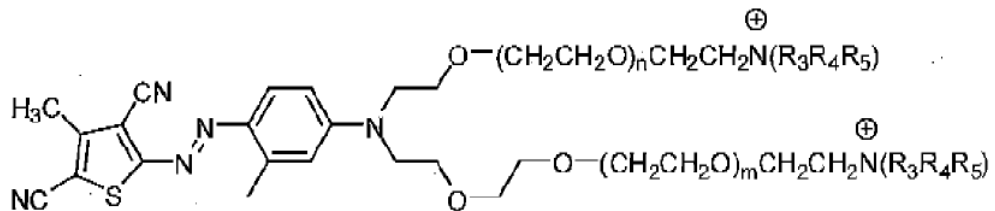
De preferencia, la única especie cargada en el colorante es un grupo amonio cuaternario alifático o aromático; muy preferiblemente un grupo amonio cuaternario alifático.

Ejemplos preferidos del colorante son:



Muy preferiblemente el colorante es de la forma:

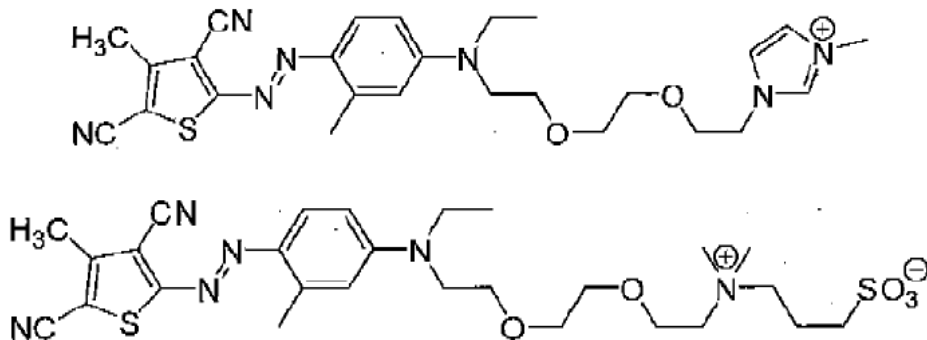
5



Donde n es de 0,1,2,3,4,5,6 ó 7, y donde m es desde 0,1,2,3,4,5,6 ó 7; R₃, R₄, R₅ son seleccionados de alquilo y alquilo sustituido, de preferencia -CH₃; -C₂H₅; -C₂H₄OH; -C₂H₄CN, muy preferiblemente -CH₃; y -C₂H₅.

10

Ejemplos adicionales del colorante incluyen:



15 Colorante azul

El colorante azul es seleccionado de los cromóforos de trifenil metano.

5 El colorante azul es de color azul en solución acuosa. El azul incluye azul verdoso. En solución acuosa, el colorante azul de preferencia tiene una absorción óptica máxima en el rango visible de 590 a 660 nm, más preferiblemente 600 a 650 nm. Esto es medido usando un espectrómetro UV-VIS.

Muchos de tales colorantes son listados bajo los colorantes de azul ácido en el Colour Index (Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists).

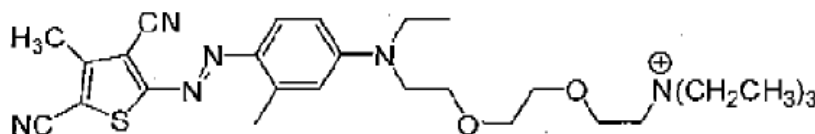
10 De preferencia, el colorante azul es sulfonato y/o porta (soporta) una cadena de poli(alcoxi). Muy preferiblemente, el colorante es sulfonato.

15 Los colorantes de trifenil metano preferidos contienen 2 grupos amina, los cuales 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.

20 **Fase experimental**

Ejemplo 1

25 Las soluciones detergentes fueron creadas conteniendo 7,28% en peso de surfactante aniónico y 7,28% en peso de surfactante no iónico. El surfactante aniónico fue sulfonato de alquil benceno lineal. El compuesto no iónico fue un etoxilato de alquilo primario con un grupo alquilo de C12-C15 primario y 7 moles de etoxilato por 1 mol de grupo alquilo y 0,001% en peso del colorante de tiofeno catiónico:



30 se adicionó a las formulaciones, de manera que la densidad óptica (1 cm) a la absorción máxima en el rango de 400-700 nm fue ~1. La solución fue de color violeta. La muestra fue dividida en 4 alícuotas, los colorantes azules se adicionaron a un nivel, de manera que si se adiciona a una solución de detergente solo sin el colorante violeta, tendrían una densidad óptica en el máximo de ~1. Los espectros UV-VIS de las formulaciones fueron medidos en una probeta de plástico de 1 cm. Las soluciones fueron de color azul.

35 El valor de la densidad óptica a la absorción máxima del detergente en el rango visible (400-700 nm) fue medido, OD (max) y también el valor de 450 nm, OD (450). La fracción de Brillantez = OD(max)/OD(450) proporciona una medida de la brillantez de la solución, mientras más grande es la fracción, más brillante es la solución. OD(max) es una medida del color deseado y OD (450) una medida del no deseado (color apagado).

40 Las formulaciones en las probetas de plástico fueron irradiadas en un weatherómetro durante 30 minutos con luz solar simulada (385 W/m² 300-800 nm). Los espectros UV-VIS fueron registrados entonces nuevamente.

45 El cambio en brillantez fue calculado de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\Delta \text{Brillantez} = \text{Brillantez (final)} - \text{Brillantez (inicial)}$$

Un valor positivo indica un aumento en la Brillantez.

50 Los experimentos fueron repetidos 4 veces. Y los resultados son resumidos en la tabla a continuación.

Cromóforo de colorante azul	Colorante azul	Δ Brillantez	Límites de confianza de 95%
Azo (referencia)	Azul ácido 29	-0,06	0,07
Antraquinona	Azul ácido 80	1,09	0,24
Fenazina	Azul ácido 59	0,59	0,06
Trifenilmetano	Azul ácido 1	1,58	0,05

Los colorantes de trifenilmetano proporcionan el mayor aumento en brillantez o irradiación.

Ejemplo 2 Fotoestabilidad de los colorantes azules

5 Las soluciones de detergentes fueron creadas conteniendo 7,28% en peso de surfactante aniónico y 7,28% en peso de surfactante no iónico. El surfactante aniónico fue alquil benceno sulfonato lineal. El compuesto no iónico fue un etoxilato de alquilo primario con un grupo alquilo de C12-C15 primario y 7 moles de etoxilato por 1 mol de grupo alquilo. El colorante azul fue adicionado a nivel de manera que la densidad óptica (1 cm) en la absorción máxima del colorante azul fue ~1.

10 Los espectros UV-VIS de las formulaciones fueron medidos en una probeta de plástico de 1 cm. Las soluciones fueron de color azul.

15 El valor de la densidad óptica a la absorción máxima del detergente en el rango visible (400-700 nm) fue medida, OD (max). Las formulaciones en las probetas de plástico fueron irradiadas en un weatherómetro durante 30 minutos con luz solar simulada (385 W/m² 300-800 nm). Los espectros UV-VIS fueron registrados entonces nuevamente.

El porcentaje de colorante azul perdido (%de colorante perdido) debido a la fotoirradiación fue calculado usando la ecuación:

20
$$\% \text{ colorante perdido} = 100 \times (1 - \text{OD}(\text{después de irradiación}) / \text{OD}(\text{antes de irradiación}))$$

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

Los resultados están dados en la tabla a continuación:

25

Cromóforo de colorante azul	Colorante azul	% de 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.

30 El Azul ácido 1 es el menos fotoestable de los colorantes aunque proporciona el mayor aumento en brillantez. El Azul ácido 29 tiene la segunda más baja fotoestabilidad aunque no proporciona aumento en la brillantez. El Azul ácido 59 y el Azul ácido 80 son los más fotoestables aunque proporcionan un aumento en brillantez.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de detergente que comprende:

5 (i) desde 0,0001 hasta 0,1% en peso de un colorante violeta catiónico de tiofeno alcoxlado comprendiendo un grupo catiónico unido covalentemente a grupos alcoxi;

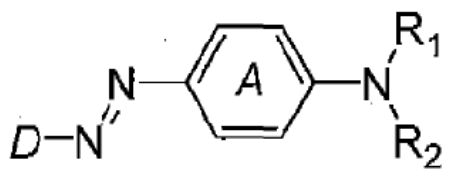
10 (ii) un colorante azul seleccionado de la clase de cromóforo de cromóforos de trifenil metano, en donde la proporción molar de colorante azul a colorante violeta catiónico de tiofeno alcoxlado está en el rango de 1:1 a 1:3; y,

(iii) desde 5 hasta 70% en peso de surfactantes seleccionados de surfactantes aniónicos y no iónicos

15 2. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el colorante azul es un cromóforo de trifenilmetano y contiene 2 grupos amina, que están unidos los cuales están unidos a anillos aromáticos separados del colorante.

20 3. Una composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde la composición detergente es una composición detergente líquida.

4. Una composición detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el colorante violeta catiónico de tiofeno alcoxlado es de la forma:



25 en donde D es un grupo tiofeno y al menos uno de R₁ y R₂ son seleccionados independientemente de cadenas de polioxialquileo teniendo 2 o más unidades de repetición y en donde al menos una de las cadenas de polialquileo de R₁ o R₂ es terminada por grupo catiónico.

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

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

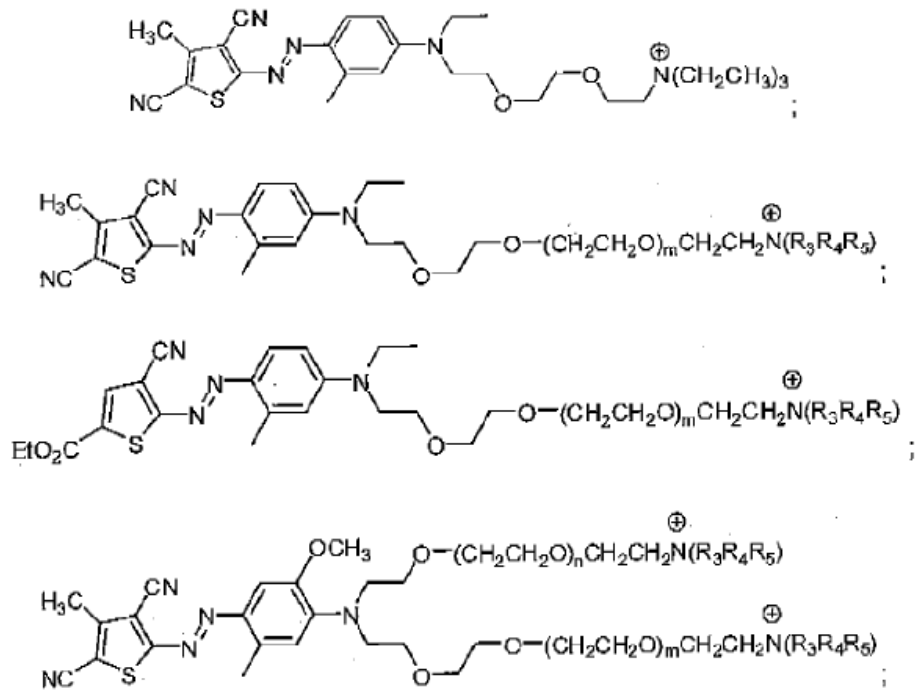
7. Una composición detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en donde las unidades de polioxialquileo son etoxilatos.

40 8. Una composición detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la única especie cargada sobre el colorante violeta catiónico de tiofeno alcoxlado es un grupo de amonio cuaternario alifático o aromático.

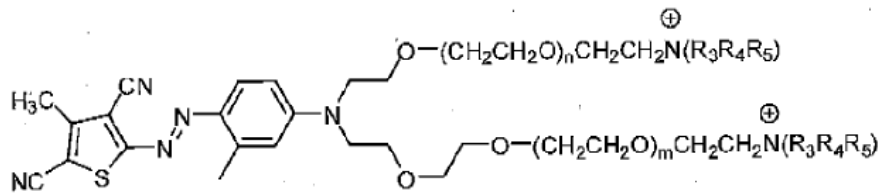
45 9. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la única especie cargada sobre el colorante violeta catiónico de tiofeno alcoxlado es un grupo de amonio cuaternario alifático.

10. Una composición detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en donde el anillo A es substituido por un grupo seleccionado de: NHCOCH₃, metilo, etilo, metoxi y etoxi.

50 11. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 4, en donde el colorante violeta catiónico de tiofeno alcoxlado es seleccionado de:



y,



5

en donde n es seleccionado de: 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; y 7, y m es seleccionado de: 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; y 7 y R₃, R₄ y R₅ son seleccionados de alquilo; y alquilo sustituido.

- 10 12. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el alquilo y alquilo sustituido son seleccionados de: -CH₃; -C₂H₅; -C₂H₅; C₂H₄OH; y -C₂H₄CN.
13. Una composición detergente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el colorante azul es unido covalentemente a un grupo seleccionado de sulfonato y una cadena de polialcoxi.
- 15 14. Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el colorante azul es seleccionado de: colorante azul es seleccionado 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.
- 20