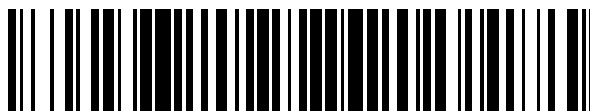


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 532**

51 Int. Cl.:

C11D 1/83	(2006.01)
C11D 3/34	(2006.01)
C11D 3/42	(2006.01)
C11D 11/00	(2006.01)
C11D 3/40	(2006.01)
C11D 1/72	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2013 PCT/EP2013/054784**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13189615**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2013 E 13708800 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2864464**

54 Título: **Detergente de lavandería líquido**

30 Prioridad:

21.06.2012 EP 12172904

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

28.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AVILA, DAVID VICTOR;
BATCHELOR, STEPHEN NORMAN;
BIRD, JAYNE MICHELLE y
ELLIOTT, PETER WILLIAM**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 627 532 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

Detergente de lavandería líquido

5 Antecedentes de la invención

El documento WO 2011/011799 describe colorantes matizantes que contienen un grupo aniónico covalentemente unido a grupos alcoxi para ser usados en detergentes de lavandería para blanquear materias textiles.

10 En los productos detergentes líquidos, los colorantes matizantes se usan para dar un matiz a las materias textiles blancas. Los colorantes matizantes proporcionan un color llamativo al detergente. En uso, los detergentes líquidos frecuentemente son esparcidos o rociados sobre superficies duras como las partes superiores y suelos de las máquinas lavadoras. Frecuentemente se vierten fuera de sus recipientes y quedan residuos en los tapones dosificadores. En color azul/violeta brillante proporcionado por el colorante matizante hacer que estos vertidos no
15 deseados sean altamente apreciables; esto es así especialmente con artículos blancos. Se requiere un método para reducir este impacto visual.

Sumario de la invención

20 Sorprendentemente los colorantes matizantes que contienen un grupo aniónico covalentemente unido a grupos alcoxi en líquidos de lavandería tienen un fotodegradación mejorada en formulaciones que contienen tensioactivos no iónicos con 7 a 9 grupos alcoxi por moléculas de tensioactivos no iónicos.

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

25 (i) de 0,0001 a 0,01% p, preferentemente de 0,0003 a 0,03% p de un colorante matizante que comprende un grupo aniónico covalentemente unido a grupos alcoxi,

30 (ii) de 5 a 70% p de tensioactivos seleccionados entre tensioactivos aniónicos y no iónicos;

en la que la relación en peso de tensioactivo no iónico es de 0,05 a 0,75, preferentemente de 0,1 a 0,6, más preferentemente de 0,3 a 0,6, lo más preferentemente de 0,45 a 0,55 de % p total de los tensioactivos aniónicos y no iónicos, en la que el agente no iónico presente tiene un componente no iónico T, que es un etoxilato con una cadena alquílica primaria de C12 a C15 y 7 a 9 grupos etoxi y es de 50 a 100% p, preferentemente de 70 a 100% p, lo más
35 preferentemente de 90 a 100% p del agente no iónico total presente;

en la que el colorante es un azo-tiofeno de la forma:

Colorante-NR₁R₂,

40 en la que el grupo NR₁R₂ está unido a un anillo aromático del colorante y al menos uno de los grupos R₁ y R₂ se selecciona independiente entre: una cadena de polioxialquilenos que tiene 2 o más unidades repetidas y está terminada con un grupo aniónico;

45 en la que el colorante matizante es un colorante mono-azoico y el grupo aniónico se selecciona entre CO₂⁻ y SO₃⁻ y el grupo aniónico del colorante no forma parte de un resto de iones híbridos.

Descripción detallada de la invención**50 Tensioactivo**

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

En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema tensioactivo se pueden escoger entre los tensioactivos descritos en la publicación "Surface Active Agents" Vol. 1, por Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 by Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual de la publicación "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicada por la entidad Manufacturing Confectioners Company o en la publicación
60 "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2nd Edn., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente, los tensioactivos usados son saturados.

Agente no iónico

65 El tensioactivo no iónico contiene un alcoxilato de alquilo. El alcoxilato de alquilo es un etoxilato de alquilo de fórmula

$R^1(OCH_2CH_2)_pOH$ en la que R^1 es una cadena alquílica primaria C12-C15 y p es de 7 a 9.

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

5

Tensioactivos aniónicos

Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden ser usados son habitualmente sales de metales alcalinos de sulfatos y sulfonatos orgánicos solubles en agua que tienen radicales alquílicos que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, siendo usado el término alquílico para incluir la parte alquílica de radicales acilos superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil-sulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes superiores de C₈ a C₁₈, producidos, por ejemplo, a partir de aceite de sebo o coco, o alquil C₉ a C₂₀-benceno-sulfonatos de potasio, particularmente alquil secundario C₁₀ a C₁₅-benceno-sulfonatos de sodio lineales y alquil-gliceril-éter-sulfatos de sodio, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados de aceite de sebo o coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Los tensioactivos aniónicos más preferidos son lauril-éter-sulfato de sodio (SLES), particularmente preferido con 1 a 3 grupos etoxi, alquil C₁₀ a C₁₅-benceno-sulfonatos de sodio y alquil C₁₂ a C₁₈-sulfatos de sodio. Las cadenas de los tensioactivos pueden ser ramificadas o lineales.

10

15

20

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

25

Preferentemente, al menos un 50% p de tensioactivo aniónico se selecciona entre: alquil C₁₁ a C₁₅-benceno-sulfonatos de sodio y alquil C₁₂ a C₁₈-sulfatos de sodio. Incluso más preferentemente, el tensioactivo aniónico es alquil C₁₁ a C₁₅-benceno-sulfonatos de sodio.

El tensioactivo aniónico no es un tensioactivo de iones híbridos.

30 Colorante

El colorante alcoxilado aniónico es preferentemente azul o violeta. El colorante tiene un coeficiente de extinción molar a una longitud de onda en el intervalo de 400 a 700 nm de al menos 10.000 mol⁻¹.l.cm⁻¹, preferentemente mayor que 30.000 mol⁻¹.l.cm⁻¹.

35

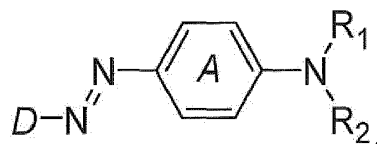
Los colorantes alcoxilados aniónicos son preferentemente de la siguiente forma genérica: Colorante-NR₁R₂. El grupo R₁R₂ está unido a un anillo aromático del colorante. Al menos uno de R₁ y R₂ se selecciona independiente entre cadenas de polioxialquileo que tienen 2 o más unidades repetidas y, preferentemente, que tienen 2 a 12 unidades repetidas, en las que la cadena de polialquileo está terminada por un grupo aniónico. Ejemplos de cadenas de polioxialquileo incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de glicidol, óxido de butileno y sus mezclas.

40

El colorante alcoxilado aniónico es preferentemente un colorante mono-azoico.

Preferentemente, el colorante es de la forma:

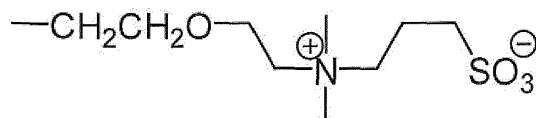
45



en la que D es un grupo tiofeno y el grupo A puede estar sustituido con grupos orgánicos sin carga adicionales. Ejemplos de grupos orgánicos sin carga son metilo, etilo, NHCOCH₃, metoxi o etoxi.

50

Preferentemente, el grupo aniónico es CO₂⁻ y SO₃⁻, lo más preferentemente SO₃⁻ (sulfonato). El grupo aniónico no es parte de un resto de iones híbridos. Un ejemplo de un grupo de iones híbridos es:

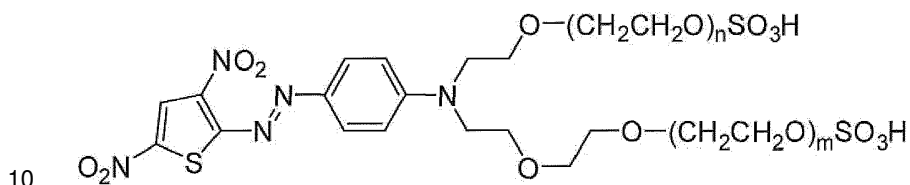
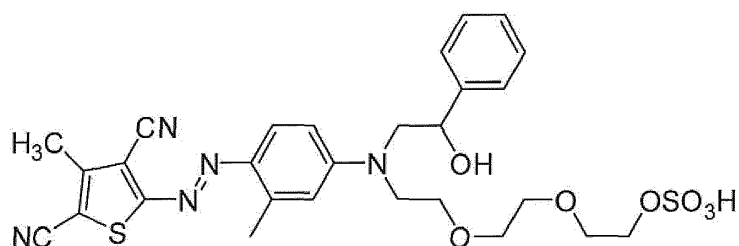
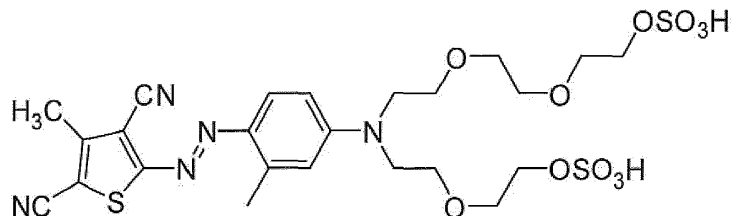
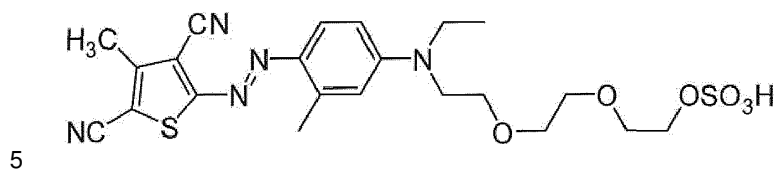


55

Preferentemente, la cadena de polioxialquileo es un polietoxilato preferentemente con 2 a 7 etoxilatos.

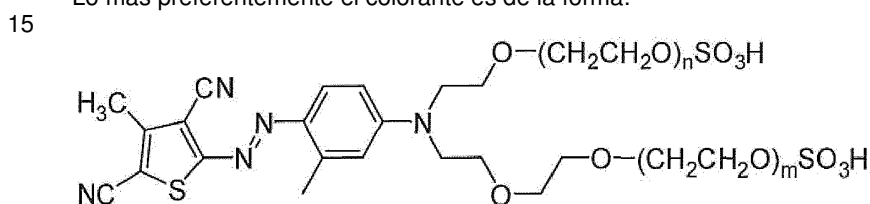
Preferentemente, la única especie con carga del colorante es el grupo SO₃⁻.

Ejemplos de colorante son:



en las que n es 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7 y que m es 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7.

Lo más preferentemente el colorante es de la forma:



en la que n es 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7 y en la m es 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7.

20 Para evitar el oscurecimiento del líquido en almacenamiento, el líquido se almacena preferentemente en una botella de plástico coloreada, por ejemplo, una botella naranja, roja o azul.

25 El pH de la composición detergente líquida es preferentemente de 7 a 9. Preferentemente, la composición detergente líquida comprende agua, es decir, es acuosa y preferentemente la composición comprende de 5% p a 80% p de agua, lo más preferentemente de 10 a 80% p de agua. Preferentemente, el pH de la composición detergente líquida acuosa es de 7 a 9.

Parte experimental

30 Se crearon soluciones detergentes que contenían 7,28% p de tensioactivo aniónico y 7,28% de tensioactivo no iónico. El tensioactivo aniónico era alquilo lineal-benceno-sulfonato. El agente no iónico se seleccionó entre etoxilato de alquilo primario, con un grupo alquilo de C12-C15. Todas las cadenas alquílicas usadas eran lineales, con la excepción del 10EO que era ramificado. El grado de etoxilación era como sigue:

35 6EO: 6 moles de etoxilato por 1 mol de grupo alquilo

7EO: 7 moles de etoxilato por 1 mol de grupo alquilo

9EO: 9 moles de etoxilato por 1 mol de grupo alquilo

10EO: 10 moles de etoxilato por 1 mol de grupo alquilo

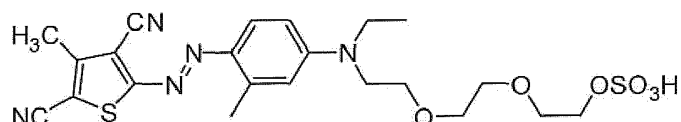
5

11EO: 11 moles de etoxilato por 1 mol de grupo alquilo

20EO: 20 moles de etoxilato por 1 mol de grupo alquilo

10 50EO: 50 moles de etoxilato por 1 mol de grupo alquilo

El colorante de tiofeno aniónico:



15

fue añadido a las formulaciones de forma que la absorbancia óptica (1 cm) para la absorción máxima en el intervalo de 400-700 nm fuera de 1 a 1,3.

Los espectros UV-VIS de las formulaciones se midieron en una cubeta de plástico de 1 cm. Las formulaciones en las cubetas de plástico fueron irradiadas en un simulador climático durante 30 minutos con luz solar similar (385 W/m², 300-800 nm). Seguidamente se registraron otra vez los espectros UV-VIS y se calculó el % de reducción del color.

20

% reducción del color = [1 - (absorción después de irradiación)/(absorción antes de irradiación)] x 100

25 Los valores de la absorción son los valores para la absorción máxima del colorante con una longitud de trayectoria de 1 cm.

Los experimentos se repitieron de 3 a 8 veces. Los resultados se recogen en la tabla siguiente:

Agente no iónico	% reducción de color	Límites de confianza de 95%	Número de repeticiones
6EO (referencia)	47,6	3,5	8
7EO	57,5	3,9	4
9EO	61,0	5,2	4
10EO (referencia)	47,9	5,0	8
11 EO (referencia)	43,1	4,2	8
20EO (referencia)	42,9	2,7	3
50EO (referencia)	43,0	1,9	4

30

La formulación que contiene la cadena de 7 y 9 grupos EO muestra una reducción de color significativamente mayor por exposición a la luz.

REIVINDICACIONES

1. Una composición detergente líquida de lavandería, que comprende:

- 5 (i) de 0,0001 a 0,01% p de un colorante matizante que comprende un grupo aniónico covalentemente unido a grupos alcoxi, y
- (ii) de 5 a 70% p de tensioactivos seleccionados entre tensioactivos aniónicos y no iónicos;

10 en la que la fracción en peso de tensioactivo no iónico es de 0,05 a 0,75 del % p total de los tensioactivos aniónico y no iónico;

15 en la que el agente no iónico presente tiene un componente no iónico T, que es un etoxilato de alquilo con una cadena alquílica primaria de C12 a C15 y 7 a 9 grupos etoxi y es de 50 a 100% p del agente no iónico total presente, y en la que el colorante es un azo-tiéfeno de la forma:

Colorante-NR₁R₂,

20 en la que el grupo NR₁R₂ está unido a un anillo aromático del colorante y al menos uno de los grupos R₁ y R₂ se selecciona independientemente entre: una cadena de polioxialquileno que tiene dos o más unidades repetidas y está terminada con un grupo aniónico;

25 en la que el colorante es un colorantes mono-azoico y el grupo aniónico se selecciona entre CO₂⁻ y SO₃⁻ y el grupo aniónico del colorante no forma parte de un resto de iones híbridos.

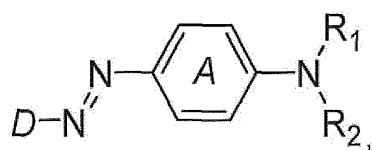
30 2. Una composición detergente líquida según la reivindicación 1, en la que el componente T es de 70 a 100% p del agente no iónico total presente.

35 3. Una composición detergente líquida según la reivindicación 2, en la que el componente T es de 90 a 100% p del agente no iónico total presente.

40 4. Una composición detergente líquida según la reivindicación 1, en la que R₁ y R₂ son las cadenas de polioxialquileno.

35 5. Una composición detergente líquida según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la cadena de polioxialquileno del colorante tiene de 2 a 12 unidades repetidas.

40 6. Una composición detergente líquida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el colorante es de la forma:



en la que D es un grupo tiéfeno.

45 7. Una composición detergente líquida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el colorante matizante está presente de 0,0003 a 0,003% p de la composición.

8. Una composición detergente líquida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la fracción en peso de tensioactivo no iónico es de 0,3 a 0,6 del % p total de los tensioactivos aniónicos y no iónicos.

50 9. Una composición detergente líquida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el pH de la composición detergente líquida es preferentemente de 7 a 9.