



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0616284-3 B1

(22) Data do Depósito: 08/09/2006

(45) Data de Concessão: 06/12/2016



(54) Título: GRÂNULO

(51) Int.Cl.: C11D 3/40; C11D 3/37; C09B 67/00

(30) Prioridade Unionista: 22/09/2005 GB 0519347.9

(73) Titular(es): UNILEVER N.V.

(72) Inventor(es): STEPHEN NORMAN BATCHELOR; BASTIAAN DOMBURG; MARK NICHOLAS NEWMAN; DAWN RIGBY

GRÂNULO

Campo da Invenção

[0001] Esta invenção diz respeito à estabilidade dos corantes ácidos e diretos.

Fundamentos da invenção

[0002] Temos recentemente observado que alguns corantes podem ser incorporados em detergente para lavagem de roupa em níveis baixos e fornecer um benefício de atenuação aos têxteis. Temos, no entanto, observado que alguns destes corantes não são estáveis nas composições detergentes granulares. Na busca pelo estado da técnica em literaturas científica e patentária, foram encontrados os seguintes documentos que tratam sobre o tema:

[0003] A vida útil de um produto pode ser considerada como o período de tempo durante o qual o produto pode ser armazenado enquanto retém sua qualidade requerida. Uma vida útil satisfatória é em muitos casos um fator crucial para o sucesso de um produto comercial. Um produto com uma vida útil curta geralmente determina que o produto é feito em pequenas bateladas e é rapidamente vendido ao consumidor. E também uma preocupação para os proprietários de uma marca com uma vida útil curta que o consumidor utilize o produto dentro do prazo de validade, caso contrário, o consumidor pode ser inclinado a mudar para um produto similar de outra marca. Em contraste, um produto similar com uma vida útil longa pode ser produzido em maiores lotes, mantidos como estoque durante um longo período de tempo e o período de tempo que um consumidor armazena o produto não é de grande interesse para os proprietários de uma marca particular.

[0004] É um objeto da presente invenção fornecer uma composição granular que compreende um corante que possui propriedades de armazenagem melhoradas.

Sumário da Invenção

[0005] Observamos que os corantes são instáveis mesmo quando segregados da massa de um pó detergente granulado básico. Temos observado que a presença de um componente ácido na composição de corante contendo o corante serve para reforçar a estabilidade do corante em um pó detergente para lavagem de roupa básico.

[0006] Em um aspecto a presente invenção compreende um grânulo, para uso na preparação de uma composição de atenuação de detergente para lavagem de roupa básico, dito grânulo tendo propriedades de armazenagem melhorada compreendendo:

um corante;

e, um componente selecionado do grupo consistindo de: co-granulador, um aglutinante e um revestimento,

caracterizado pelo fato de que o componente é um componente ácido.

[0007] Em um outro aspecto a presente invenção compreende um processo para a preparação de grânulo, para utilização na preparação de uma composição de atenuação detergente para lavagem de roupa básica, que compreende as etapas de:

granular um corante selecionado com um componente selecionado do grupo consistindo de: aglutinante, co-granulador, e um revestimento;

caracterizado pelo fato de que o componente selecionado é ácido.

[0008] Uma dose unitária como aqui usada é uma quantidade particular da composição de branqueamento utilizada para um tipo de lavagem. A dose unitária pode estar na forma de um volume definido de pó, grânulos ou tablete ou detergente líquido de dose unitária.

Descrição Detalhada da Invenção

O componente ácido

[0009] O componente ácido de acordo com a presente invenção pode ser polímero ácido solúvel em água. O polímero pode ser utilizado nas composições de acordo com a presente invenção para revestir, ligar ou atuar como co-granulador para o corante. Em uma forma de realização preferida da

presente invenção, o corante, com ou sem co-granulador, é aglomerado, preferivelmente com um polímero ácido solúvel em água.

[0010] Em uma forma de realização da invenção o material aglutinante e o material de revestimento são polímeros ácidos solúveis em água diferentes, mas em uma outra forma de realização preferida da presente invenção, o material aglutinante e o material de revestimento são o mesmo polímero ácido solúvel em água.

[0011] Na determinação do escopo da presente invenção uma pessoa versada na técnica irá observar que um agente de revestimento, um aglutinante e um co-granulador podem ser considerados como fornecendo funções sobrepostas. No entanto, uma única função é tudo o que é necessário para proporcionar a vantagem da presente invenção. Obviamente, se o componente ácido for aplicado de modo que todas as três funções sejam preenchidas, uma maior estabilidade pode ser conferida.

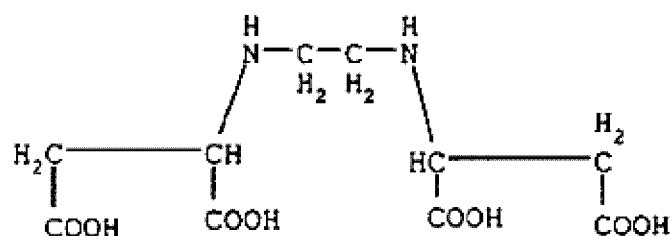
[0012] Os reforçadores de carboxilato monoméricos ou oligoméricos solúveis em água adequados incluem ácido láctico, ácido glicólico e derivados de éter destes como divulgados na Patente Belga nos. 831.368, 821.369 e 821.370. Os policarboxilatos contendo dois grupos carbóxi incluem os sais solúveis em água de ácido succínico, ácido malônico, ácido diacético (etilenodióxi), ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrônico e ácido fumárico, assim como os carboxilatos de éter descritos em German Offenlegenschrift 2.446.686 e 2.446.687 e Patente U.S. nº 3.935.257 e os carboxilatos de sulfinila descritos na Patente Belga No. 840.623. Os policarboxilatos contendo três grupos de carbóxi incluem, em particular, citratos, aconitratos e citraconatos solúveis em água, assim como os derivados de succinato tais como os carboximetiloxissuccinatos descritos na Patente Britânica No. 1.379.241, lactoxissuccinatos descritos na Patente Britânica No. 1.389.732 e aminossuccinatos descritos no Pedido Holandês 7205873, e os materiais de oxipolicarboxilato tais como tricarboxilatos de 2-oxa-1,1,3- propano descritos na Patente Britânica No. 1.387.447.

[0013] Os policarboxilatos contêm quatro grupos de carbóxi incluem oxidissuccinatos divulgados na Patente Britânica No. 1.261.829, tetracarboxilatos de 1,1,2,2-etano, tetracarboxilatos de 1,1,3,3-propano e tetracarboxilatos de 1,1,2,3-propano. Os policarboxilatos contendo substituintes de sulfo incluem os derivados de sulfossuccinato divulgados nas Patentes Britânicas nos. 1.398.421 e 1.398.422 e na Patente U.S. nº 3.936.448, e os citratos sulfonados pirolisados descritos na Patente Britânica No. 1.439.000.

[0014] Outro reforçador de policarboxilato preferido é o ácido etilenodiamina-N,N'-dissuccínico (EDDS) ou o metal alcalino, metal terroso alcalino, amônio, ou sais de amônio substituídos destes, ou suas misturas. Os compostos de EDDS preferidos são a forma de ácido livre e o seu sal de sódio ou magnésio. Exemplos de tais sais de sódio preferidos de EDDS incluem NaEDDS, Na₂EDDS e Na₄EDDS.

[0015] Exemplos de tais outros sais de magnésio de EDDS incluem MgEDDS e Mg₂EDDS. Os sais de magnésio são os mais preferidos para inclusão nas composições de acordo com a invenção.

[0016] A estrutura da forma ácida de EDDS é como se segue:



[0017] O EDDS pode ser sintetizadas, por exemplo, a partir do material de partida facilmente disponível de baixo custo tal como anidrido maleico e etileno diamina. Uma divulgação mais completa dos métodos para sintetizar EDDS a partir de materiais de partida comercialmente disponíveis pode ser observada na Patente U.S. 3.158.635, Kezerian and Ramsay, depositada em 24 de novembro de 1964.

[0018] A síntese de EDDS a partir de anidrido maleico e etileno diamina produz uma mistura de três isômeros óticos, [R,R], [S,S] e (S,R), devido aos

dois átomos de carbono assimétricos. A biodegradação de EDDS é isômero ótico específico, com o isômero [S,S] degradando mais rápida e extensamente e por esta razão o isômero (S, S) é mais preferível para inclusão nas composições da invenção.

[0019] O isômero [S,S] de EDDS pode ser sintetizado pelo aquecimento de ácido L-aspártico e 1,2-dibromoetano na presença de hidróxido de sódio. Uma divulgação mais completa da reação do ácido L- aspártico com 1,2-dibromoetano para formar o isômero (S, S) de EDDS pode ser observada em Neal and Rose, Stereospecific Ligands and Their Complexes of Ehtylenediaminediscuccinic Acid, Inorganic Chemistry, Vol 7 (1968), pp. 2405-2412.

[0020] Os policarboxilatos alicíclicos e heterocíclicos incluem ciclopentano-cis,cis,cis-tetracarboxilatos, pentacarboxilatos de ciclopentadienila, 2,3,4,5-tetraidrofurano - cis, cis, cis-tetracarboxilatos, 2,5-tetraidrofurano – cis - dicarboxilatos, 2,2,5,5-tetraidrofurano – tetracarboxilatos, 1,2,3,4,5,6-hexano - hexacarboxilatos e derivados de carboximetila de álcoois poliídricos tais como sorbitol, manitol e xilitol. Os policarboxilatos aromáticos incluem ácido melítico, ácido piromelítico e os derivados de ácido ftálico divulgados na Patente Britânica No. 1.425.343. Do anteriormente citado, os policarboxilatos preferidos são hidroxicarboxilatos três contendo até grupos de carbóxi per molécula, mais particularmente citratos.

[0021] Os ácidos de origem dos agentes quelantes de policarboxilato monoméricos ou oligoméricos ou misturas com os seus sais, por exemplo, ácido cítrico ou misturas de citrato/ácido cítrico também são contemplados como componentes de sistemas reforçadores de composições detergentes de acordo com a presente invenção.

[0022] Outros sais orgânicos hidrossolúveis adequados são os ácidos policarboxílicos homo- ou co-poliméricos ou seus sais em que o ácido policarboxílico compreende pelo menos dois radicais de carboxila separados um do outro por não mais de dois átomos de carbono. Os polímeros do último

tipo são divulgados na GB-A-1.596.756. Exemplos de tais sais são poliacrilatos de MWt 2000 a 5000 e seus copolímeros com anidrido maleico, tais copolímeros tendo um peso molecular de entre 20.000 e 70.000, especialmente cerca de 40.000.

[0023] Tais materiais poliméricos reforçadores podem ser idênticos aos materiais poliméricos como materiais reforçadores e materiais de revestimento, como descrito mais acima. Estes materiais são normalmente utilizados em níveis de 0,5 % a 10 % em peso, mais preferivelmente de 0,75 % a 8 %, o mais preferível de 1 % a 6 % em peso da composição.

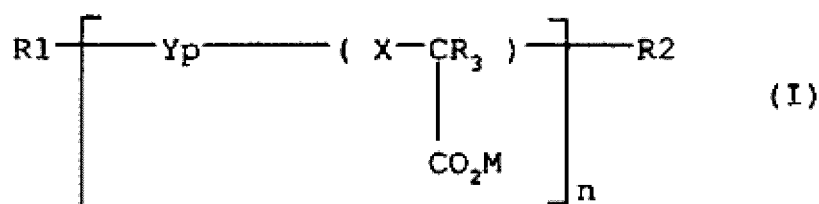
[0024] Os fosfonatos orgânicos e poli amino alquilenos (fosfonatos de alquilenos) incluem difosfonatos de etano-1-hidróxido de metal alcalino, fosfonatos de nitrila trimetileno, fosfonatos de etileno diamina tetra metileno e pentametileno fosfonatos de dietileno 1,12 triamina, embora estes materiais sejam menos preferidos onde a minimização dos compostos de fósforo nas composições é desejada.

[0025] Os polímeros adequados para uso aqui são solúveis em água. Por solúvel em água, aqui significa que os polímeros têm uma solubilidade maior do que 5 g/l a 20 °C.

[0026] Os polímeros adequados para uso aqui são ácidos. Por ácido, que aqui significa uma solução a 1 % de ditos polímeros possui um pH de menos do que 7, preferivelmente menos do que 5,5.

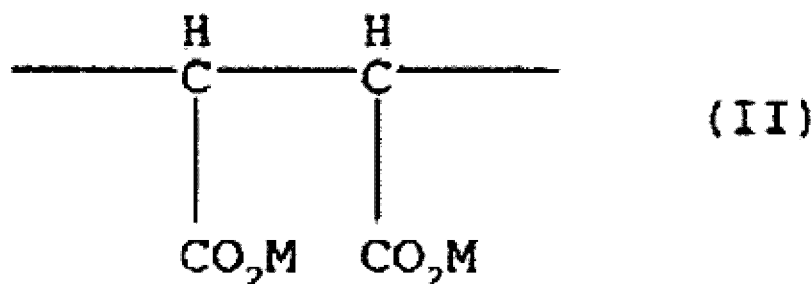
[0027] Os polímeros adequados para uso aqui possuem um peso molecular na faixa de 1000 a 280.000, preferivelmente de 1500 a 150.000, preferivelmente, os polímeros adequados para uso aqui possuem um ponto de fusão acima de 30 °C.

[0028] Os polímeros adequados que preenchem os critérios acima e são, portanto, particularmente úteis na presente invenção, incluem aqueles tendo a seguinte fórmula empírica I:



em que X é O ou CH₂; Y é um comonômero ou mistura de comonômeros; R1 e R2 são grupos terminais poliméricos estáveis ao branqueamento; R3 é H, OH ou alquila C₁₋₄; M é H, e misturas destes com metal alcalino, metal terroso alcalino, amônio ou amônio substituído; p é de 0 a 2; e n é pelo menos 10, e suas misturas. A proporção de M sendo H em tais polímeros deve ser tal como para garantir que o polímero seja suficientemente ácido para atender aos critérios de acidez como mais acima definido.

[0029] Os polímeros de acordo com a fórmula I são conhecidos no campo de detergentes de lavagem de roupa, e são tipicamente usados como agentes quelantes, como, por exemplo, na GB-A-1.597.756. Os polímeros de policarboxilato preferíveis caem dentro de várias categorias. Uma primeira categoria pertence à classe dos polímeros de policarboxilato copoliméricos que, formalmente pelo menos, são formados de um ácido policarboxílico insaturado tais como ácido maleico, ácido citracônico, ácido itacônico e ácido mesacônico como primeiro monômero, e um ácido monocarboxílico insaturado tal como ácido acrílico ou um ácido alfa-C₁-C₄ alquila acrílico como segundo monômero. Referindo-se à fórmula I, portanto, os polímeros de policarboxilato preferíveis deste tipo são aqueles em que X é CHO, R3 é H ou C₁₋₄ alquila, especialmente metila, p é de cerca de 0,1 a cerca de 1,9, de preferivelmente de cerca de 0,2 a cerca de 1,5, m é a média de cerca de 10 a cerca de 1500, de preferência de cerca de 50 a cerca de 1000, mais preferivelmente de 100 a 800, especialmente de 120 a 400 e Y compreende unidades monoméricas de Fórmula II



[0030] Tais polímeros estão disponíveis da BASF sob o nome comercial Sokalan® CP5 (forma neutralizada) e Sokalan® CP45 (forma ácida), Sokalan® CP 13 (forma ácida).

[0031] Uma segunda categoria pertence à classe de polímeros de policarboxilato em que referindo-se a fórmula I, X é CH₂, R₃ é OH, p é de 0 a 10 a 0,1, preferivelmente 0 e n é a média de cerca de 50 a cerca de 1500, de preferência de cerca de 100 a 1000.

[0032] Y, quando presente, pode ser um ácido policarboxílico tal como II acima, ou um componente de óxido de etileno.

[0033] Uma terceira categoria pertence à classe de polímeros de policarboxilato acetais em que, referindo-se a fórmula I, X é (OR₄)₂, onde R₄ é C₁-C₄ alquila, R₃ é H, p é de 0 a 0,1, preferivelmente 0 e n é a média de 10 a 500. Se presente, Y novamente pode ser um ácido policarboxílico tal como II acima ou um componente de etileno-óxido.

[0034] Uma quarta categoria pertence à classe de polímeros de policarboxilato em que referindo-se à fórmula I, X é CH₂, R₃ é H ou C₁₋₄ alquila, p é 0 e n é a média de cerca de 10 a 1500, de preferência de cerca de 500 a 1000.

[0035] Uma quinta categoria de polímeros de policarboxilato possui a fórmula I em que X é CH₂, R₃ é H ou C₁₋₄ alquila, especialmente metila, p é de 0,01 a 0,09, preferivelmente de 0,02 a 0,06, n é a média de cerca de 10 a cerca de 1500,1 de preferência de cerca de 15 a cerca de 300 e Y é um ácido policarboxílico formado de ácido maleico, ácido citracônico, ácido mitacônico

ou ácido mesacônico, sendo altamente preferido os comonômeros derivados de ácido da fórmula II acima.

[0036] Os grupos terminais poliméricos adequados na fórmula I adequadamente incluem grupos alquílicos, grupos oxialquílicos e grupos de ácido alquil carboxílico e sais e ésteres destes.

[0037] Na fórmula I acima, M é H ou misturas destes com metal alcalino, metal terroso alcalino, amônio ou amônio substituído. A proporção é tal como para garantir que o polímero satisfaça os critérios de pH descritos mais acima.

[0038] No acima, n, o grau de polimerização do polímero pode ser determinado a partir do peso molecular polimérico médio ponderado mediante a divisão deste pelo peso molecular monomérico médio. Assim, para um copolímero maleico-acrílico tendo um peso molecular médio ponderado de 15.500 e compreendendo 30 % molar de unidades derivadas de ácido maleico, n é 182 (isto é, $15,00/(116 \times 0,3 + 72 \times 0,7)$).

[0039] Em caso de dúvida, os pesos moleculares poliméricos médios ponderados podem ser determinados aqui mediante a cromatografia de permeação em gel utilizando Water [mu] Porasil (RTM) GPC 60 A2 e (mu) Bondagel (RTM) E-125, E-500 e E-1000 em série, colunas controladas pela temperatura em 40 °C em comparação com os padrões poliméricos de sulfonato de sódio poliestireno, disponíveis de Polymer Laboratories Ltd., Shropshire, UK, os padrões poliméricos sendo 0,15M di-hidrogeno fosfato de sódio e 0,02M hidróxido de tetrametil amônio em pH 7,0 com 80/20 água/acetonitrila.

[0040] As misturas de polímeros de policarboxilato são aqui igualmente adequadas, especialmente misturas compreendendo um componente de peso molecular elevado tendo um valor de pelo menos 100, preferivelmente pelo menos 120, e um componente de peso molecular baixo tendo um valor de n de menos do que 100, de preferência de 10 de 90, mais preferivelmente de 20 a 80. Tais misturas são ideais a partir do ponto de vista de fornecer excelente

estabilidade ao branqueamento e desempenho de anti-incrustação no contexto de uma fórmula detergente de zerofosfato.

[0041] Em misturas deste tipo, a relação de peso de componente de peso molecular elevado para componente de peso molecular baixo é geralmente pelo menos 1:1, preferivelmente de cerca de 1:1 a 20:1, mais preferivelmente de cerca de 1,5:1 a cerca de 10:1, especialmente de cerca de 2:1 a cerca de 8:1.

[0042] Os polímeros de policarboxilato preferidos do tipo peso molecular baixo são polímeros de policarboxilato da quarta categoria (polímeros de homopoliacrilato) listados acima.

[0043] De todos os acima, os polímeros de policarboxilato altamente preferíveis são aqui aqueles da primeira categoria em que n é a média de 100 a 800, de preferência de 120 a 400 e suas misturas com polímeros de policarboxilato da quarta categoria em que n é a média de 10 a 90, preferivelmente de 20 a 80.

[0044] Outros polímeros adequados para utilização neste documento incluem polímeros derivados de aminoácidos tais como ácido de poliglutamina, como apresentado no pedido co-pendente GB 91-20653.2, e ácido poliaspártico, como apresentado na EP 305 282 e EP 351 629.

[0045] Alternativamente, o componente aglutinante pode ser um componente juntamente com um ácido, por exemplo, álcool polivinílico e um ácido líquido. Os ácidos graxos também foram observados de serem adequados.

[0046] Preferivelmente, o grânulo contém entre 2 a 20 % em peso de um polímero ácido solúvel em água.

Grânulo/Partícula com uma Estabilidade de Corante Intensificado

[0047] É essencial que o corante esteja próximo ou em contato com um material ácido. A este respeito, o corante e o material ácido estão presentes como um grânulo ou partícula isolado. O corante fornecido pode ser fornecido

em uma forma sólida ou na forma pré-solubilizada, por exemplo, solubilizada em um tensoativo não iônico.

[0048] E preferível que o grânulo tenha uma capacidade tamponante de pelo menos 5. A capacidade tamponante de pelo menos 10 é ainda mais benéfica, preferivelmente pelo menos 30, mais preferivelmente pelo menos 50, e ainda mais preferivelmente pelo menos 70. Uma capacidade tamponante superior de 200 pode ser atribuída, mas capacidades tamponantes maiores podem ser utilizadas. A capacidade tamponante é definida pelo número de ml de uma solução a 0,01 M de hidróxido de sódio requerida para levar a 50 ml uma solução de água desmineralizada contendo 1,00 g de grânulos/partículas com um pH de 9.

[0049] O corante pode ser pré-misturado com um sal solúvel em água para formar um primeiro grânulo que é revestido com um material ácido ou misturado com ele. Os materiais neutros insolúveis também podem ser utilizados para formar o pré-grânulo. Também está dentro do escopo utilizar uma material insolúvel ácido tal como uma argila ou um material insolúvel neutro. Geralmente, o corante está presente no primeiro grânulo na faixa de 1 a 10 %, preferivelmente de 1 a 5 %, e mais preferivelmente de 1 a 2 %. Os sais solúveis em água preferidos são sulfato de sódio e cloreto de sódio, o mais preferível é sulfato de sódio.

[0050] O tamanho do grânulo contendo corante pode estar na faixa de 50 a 3000 μm . É mais preferível que o grânulo tenha uma tamanho de partícula na faixa de 100 a 2000 μm , o mais preferível de 180 μm a 1000 μm . O tamanho como dado é o comprimento máximo em qualquer uma direção da grânulo tal que o grânulo passa através de uma peneira padrão do tamanho exigido.

[0051] O nível de corante nos grânulos individuais pode ser na faixa de 0,05 a 50 % em peso. É mais preferível que o nível de corante seja na faixa de 0,1 a 20 % em peso, mais preferivelmente de 0,5 a 10 % em peso.

Método de Revestimento com o Aglutinante Ácido

[0052] O revestimento do material co-aglomerado com o material de revestimento pode ser realizado em diversas maneiras e que o processo em si não é crítico para a presente invenção.

[0053] O material de revestimento pode ser pulverizado como um material fundido ou como uma solução ou dispersão em um solvente/líquido portador que é subsequentemente removido por evaporação.

[0054] O material de revestimento também pode ser aplicado como um revestimento em pó, por exemplo, por técnicas eletrostáticas embora este seja menos preferido porque a aderência do material de revestimento em pó é mais difícil de se alcançar e pode ficar mais caro.

[0055] O revestimento fundido é uma técnica preferida para os materiais de revestimento $M_{pt} < 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, mas é menos conveniente para os ácidos de Ponto de Fusão mais elevados (isto é, $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Para os materiais de revestimento $M_{pt} > 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, a pulverização como uma solução ou dispersão é preferida. Os solventes orgânicos tais como álcool etílico e isopropílico podem ser usados para formar as soluções ou dispersões, embora isto irá exigir um estágio de recuperação do solvente a fim de tomar a sua utilização econômica. Contudo, a utilização de solventes orgânicos também dá origem aos problemas tais como inflamabilidade e segurança do operador e, por conseguinte, as soluções ou dispersões aquosas são preferidas.

[0056] As soluções aquosas são particularmente vantajosas como os materiais de revestimento tendo aqui uma solubilidade aquosa elevada, desde que a solução tenha uma viscosidade suficientemente baixa para que possa ser manuseada. De preferência uma concentração de pelo menos 25 % em peso do material de revestimento no solvente é utilizada de modo a reduzir a carga de secagem/evaporação após o tratamento da superfície ter ocorrido. O mecanismo de tratamento pode ser qualquer um daqueles normalmente utilizados para este fim, tais como autoclaves rotativos inclinados, tambores rotativos, leitos de granulação e fluidificados de cisalhamento elevado.

[0057] Todos os ingredientes da composição final podem ser misturados ou combinados em qualquer peça adequada do equipamento, tal como um tambor rotativo. Os ingredientes líquidos tais como tensoativo não iônico e perfume podem ser pulverizados sobre a superfície de uma ou mais das partículas constituintes.

[0058] Escolha adequada das partículas constituintes é requerida de modo a garantir que a composição acabada possui uma densidade de massa de pelo menos 350 g/l, preferivelmente de 750 a 1100 g/l.

Corante

[0059] O grânulo ácido compreende um ou mais corantes.

[0060] Dos corantes é preferível que os corantes tenham um tom azulado e/ou azulado e/ou violeta e são foto estáveis. Um tom azulado e/ou violeta significa que a frequência de absorção máxima do corante absorvido no tecido se situa dentro da faixa de 540 nm a 650 nm, preferivelmente de 570 nm a 630 nm. Também é possível que o mesmo efeito pode ser conseguido através de uma combinação de corantes, cada uma das quais não necessariamente tendo uma absorção máxima dentro destas faixas preferidas, mas juntas produzem um efeito sobre o olho humano que é equivalente a um corante único com uma absorção máxima dentro de uma das faixas preferidas.

[0061] Os corantes da presente invenção são preferivelmente fotoestáveis. Um corante fotoestável é um corante que não fotodegrada rapidamente na presença de luz do sol de verão natural. Um corante fotoestável no contexto corrente pode ser definida como um corante que, quando em algodão, não se degrada em mais do que 10 % quando submetida a 1 hora de irradiação pela luz do sol da Flórida simulada (42 W/m² em UV e 343 W/m² na visível).

[0062] É preferível que o corante tenha um coeficiente de extinção elevado, de modo que uma pequena quantidade de corante forneça uma grande quantidade de cor. Preferivelmente o coeficiente de extinção na absorção máxima do corante é maior do que 1000 mol⁻¹ L cm⁻¹, preferivelmente

maior do que $10.000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, mais preferivelmente maior do que $50.000 \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1} \text{ cm}$.

[0063] O corante pode ser selecionado a partir de uma ampla faixa de tipos cromóforos, por exemplo, azo, antraquinona, xanteno, arilmetina particularmente trifenilmetano, azina, metina, ftalocianina e porfirina.

[0064] Os corantes são preferivelmente substantivos em um grau tal que após 10 tratamentos, de preferência após 5 tratamentos, aplicadas a um tecido de algodão substancialmente branco inicialmente livre do corante, a concentração do corante no tecido aborda um valor substancialmente constante.

[0065] E preferível que o corante tenha uma capacidade substantiva para o algodão em um teste padrão de mais do que 7 %, preferivelmente de 8 a 80 %, mais preferivelmente de 10 a 60 %, o mais preferível de 15 a 40 %, em que o teste padrão é com uma carga de corante tal que a solução tenha uma densidade ótica de aproximadamente 1 (5 cm de extensão de trajetória) na absorção máxima do corante nos comprimentos de onda visíveis (400 a 700 nm), uma concentração e tensoativo de 0,3 g/L e sob condições de lavagem de uma relação de substância líquida para tecido de 45:1, temperatura de 20 °C, tempos de encharcamento de 45 minutos, tempo de agitação de 10 minutos.

[0066] Os corantes adequados para a proteção ácida podem ser selecionadas do grupo consistindo de corantes ácidos, corantes diretos, corantes básicos, corantes solventes, corantes reativos hidrolisados, corantes reativos e corantes dispersos. Preferivelmente o corante é selecionado de corantes diretos e ácidos substantivos.

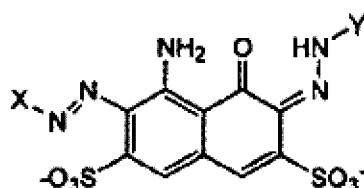
[0067] Tipo cromóforo de corante dentro dos corantes acima adequados que são particularmente sensíveis ao pH elevado são diarilmetano, triarilmetano, diazinas, oxazinas e tiazinas. A presente invenção é particularmente adequada para estabilizar estas classes de cromóforo na formulação básica. Exemplos destes corantes que são preferidos são: 1)

violeta ácida 15, 16, 17, 19, 21, 23, 24, 25, 38, 50, 72, e 3) violeta básica 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 27, 40, 43, 45 e 47.

CORANTE ÁCIDO

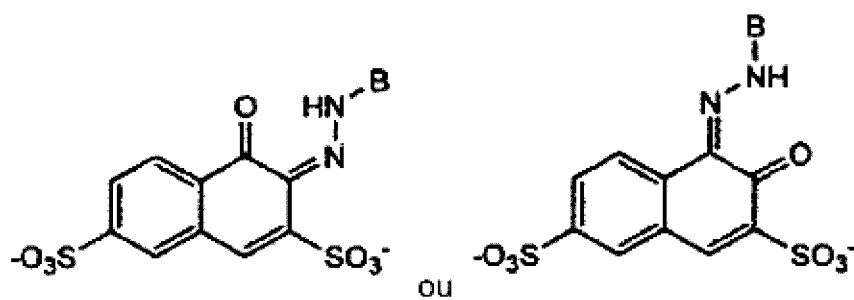
[0068] O que se segue são as classes preferidas de corantes ácidos.

[0069] O grupo compreendendo corantes ácidos azul e violeta de estrutura

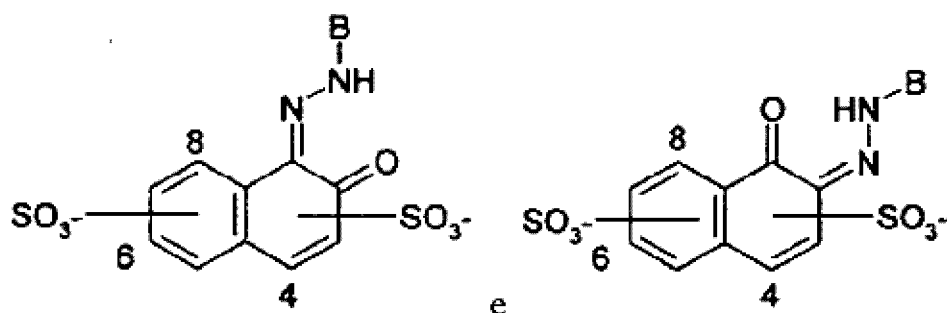


onde pelo menos um de X e Y deve ser um grupo aromático, preferivelmente ambos, os grupos aromáticos podem ser um grupo de benzila ou naftila substituídos, que podem ser substituídos com grupos de solubilização em água como grupos de alquila ou alquilóxi ou arilóxi, X e Y podem não ser substituídos com grupos de solubilização em água tais como sulfonatos ou carboxilatos, o mais preferido é onde X é um grupo de benzila substituído por nitro e Y é um grupo de benzila.

[0070] O grupo compreendendo corantes ácidos vermelhos de estrutura



onde B é um grupo de naftila ou benzila que pode ser substituído com grupos de solubilização em água como grupos de alquila ou alquilóxi ou arilóxi, B não pode ser substituído com grupos de solubilização em água tais como sulfonatos ou carboxilatos.

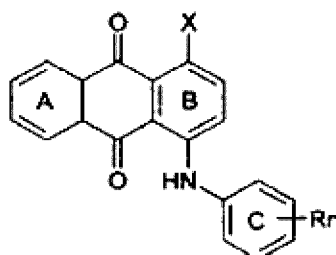


em que:

a naftila é substituída pelos dois grupos de SO_3^- em uma das seguintes orientações selecionadas a cerca do anel: 7,8; 6,8; 5,8; 4,8; 3,8; 7,6; 7,5; 7,4; 7,3; 0,5; 6,4; 5,4; 5,3 e 4,3;

B é um grupo de arila selecionado de fenila e naftila, o grupo de arila substituído por um grupo independente selecionado de: um grupo de $-\text{NH}_2$; um grupo de $-\text{NH-Ph}$; um $-\text{N=N-C}_6\text{H}_5$; um grupo de $-\text{N=N-C}_{10}\text{H}_7$; um ou mais OMe ; e um ou mais $-\text{Me}$.

[0071] O grupo das seguintes estruturas:



em que:

X é selecionado do grupo consistindo de $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$;

R é selecionado do grupo consistindo de $-\text{CH}_3$ e $-\text{OCH}_3$;

n é um inteiro selecionado de 0, 1 2 e 3, e

um dos anéis A, B e C é substituído por um grupo de sulfonato.

[0072] A presente invenção é particularmente adequada para corantes com base em trifenilmetano, em particular, azul de corantes de trifenilmetano violetas, por exemplo, violeta ácido 17, azul ácido 3, azul ácido 9, azul ácido 7, e azul ácido 10, mais preferivelmente violeta ácido 17.

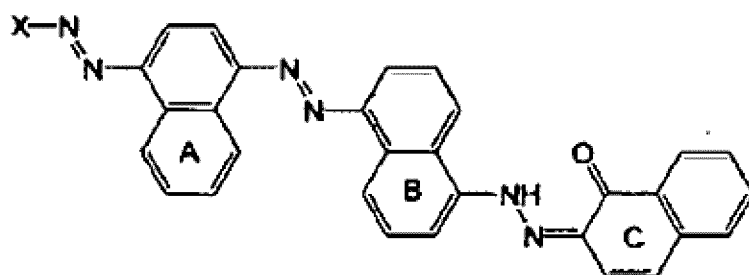
[0073] Os corantes de xanteno preferidos são eosina Y, Floxina B, Rose Bengal, Food red 14.

[0074] O que se segue são exemplos de corantes ácidos preferidos que podem ser utilizados com a presente invenção: preto ácido 24, azul ácido 25, azul ácido 29, preto ácido 1, azul ácido 113, vermelho ácido 17, vermelho ácido 51, vermelho ácido 73, vermelho ácido 88 e vermelho ácido 87, vermelho ácido 91, vermelho ácido 92, vermelho ácido 94, e violeta ácido 17.

CORANTE DIRETO

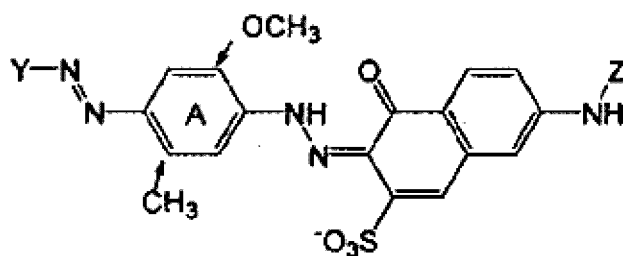
[0075] O que segue são exemplos de corantes diretos que podem ser utilizados com a presente invenção.

[0076] Os corantes diretos preferidos são selecionados do grupo compreendendo corantes azuis diretos tris-azo da fórmula:



onde pelo menos dois dos anéis de naftila A, B e C são substituídos por um grupo de sulfonato, o anel C pode ser substituído na posição 5 por um grupo de NH_2 ou NHPh , X é um anel de benzila ou naftila substituído com até 2 grupos de sulfonato e podem ser substituídos na posição 2 com um grupo OH e também podem ser substituídos com um grupo NH_2 ou NHPh .

[0077] Outros corantes diretos preferidos são selecionados do grupo que compreende corantes violetas diretos bis-azo da fórmula:



onde Z é H ou fenila, o anel A é preferivelmente substituído por um grupo de metila e metóxi nas posições indicadas por setas, o anel A também pode ser um anel de naftila, o grupo Y é uma anel de benzila ou naftila, que é substituído por grupo de sulfato e pode ser mono ou dissustituído por grupos de metila.

[0078] Exemplos não limitativos destes corantes são violeta direta 5, 7, 9, 11,31 e 51. Outros exemplos não limitativos destes corantes são também azul direto 34, 70, 71, 72, 75, 78, 82 e 120. Preferivelmente o corante é violeta direta 9.

A Composição Detergente

[0079] O corante pode ser usado em uma composição detergente especificamente adequada para propósitos de branqueamento de manchas, e isto constitui um segundo aspecto da invenção. Neste âmbito, a composição compreende um tensoativo e opcionalmente outros ingredientes detergentes convencionais. A invenção em seu segundo aspecto fornece uma composição detergente enzimática, que compreende de 0,1 a 50 % em peso, com base na composição detergente total, de um ou mais tensoativos. Este sistema tensoativo pode por sua vez compreender de 0 a 95 % em peso de um ou mais tensoativos aniônicos e de 5 a 100 % em peso, de um ou mais tensoativos não iônicos. O sistema tensoativo pode adicionalmente conter compostos detergentes anfotéricos ou zwitteriônicos, mas isso normalmente não é desejada devido aos seus custos relativamente elevados. A composição detergente enzimática de acordo com a invenção geralmente será usada como uma diluição em água de cerca de 0,05 a 2 %.

[0080] Em geral, os tensoativos não iônicos e aniônicos do sistema tensoativo podem ser escolhidos entre os tensoativos descritos em "Surface Active Agents" Vol. 1, by Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 by Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, in the current edition of "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" published by Manufacturing

Confectioners Company or in "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2nd Edn., Carl Hauser Verlag, 1981.

[0081] Os compostos detergentes não iônicos adequados que podem ser utilizados incluem, em particular, os produtos de reação dos compostos tendo um grupo hidrofóbico e um átomo de hidrogênio reativo, por exemplo, álcoois alifáticos, ácidos, amidas ou fenóis alquílicos com óxidos de alquilenos, especialmente óxido de etileno ou isoladamente ou com óxido de propileno. Os compostos detergentes não iônicos específicos são condensados de fenol-óxido de etileno de C_6 - C_{22} alquila, geralmente de 5 a 25 EO, isto é, de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, e os produtos de condensação de álcoois lineares ou ramificados primários ou secundários alifáticos C_8 - C_{18} com óxido de etileno, geralmente de 5 a 40 EO.

[0082] Os compostos detergentes aniônicos adequados que podem ser usados são geralmente sais de metal alcalino solúveis em água de sulfatos e sulfonatos orgânicos tendo radicais de alquila contendo de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono, o termo alquila sendo usado para incluir a parte alquila de radicais de acila mais elevados.

[0083] Exemplos de compostos detergentes aniônicos sintéticos adequados são sulfatos de alquila de sódio e potássio, especialmente aqueles obtidos pela sulfatação de álcoois C_8 - C_{18} superiores, produzidos, por exemplo, de sebo e óleo de coco, sulfonatos de alquil C_9 - C_{20} benzeno de sódio e potássio, particularmente sulfonatos de alquil C_{10} - C_{15} benzeno secundários lineares de sódio; e sulfatos de éter alquil glicerílico de sódio, especialmente aqueles éteres dos álcoois superiores derivados de sebo ou óleo de coco e álcoois sintéticos derivados do petróleo. Os compostos detergentes aniônicos preferidos são sulfonatos de alquil C_{11} - C_{15} benzeno de sódio e sulfatos de alquila C_{12} - C_{18} de sódio. Também aplicáveis são os tensoativos tais como aqueles descritos na EP-A-328177 (Unilever), que apresentam resistência à coagulação, os tensoativos de alquil poliglicosídeo descritos na EP-A-070 074, e alquil monoglicosídeos.

[0084] Os sistemas tensoativos preferidos são misturas de materiais ativos detergentes aniônicos com não iônicos, em particular os grupos e exemplos de tensoativos aniônicos e não iônicos salientados na EP-A-346 995 (Unilever). Especialmente preferido é o sistema tensoativo que é uma mistura de um sal de metal alcalino de um sulfato de álcool primário C₁₆-C₁₈ juntamente com um álcool primário C₁₂-C₁₅ de 3 a 7 EO etoxilado.

[0085] O detergente não iônico está preferivelmente presente em quantidades maiores do que 10%, por exemplo, de 25 a 90 % em peso do sistema tensoativo. Os tensoativos aniônicos podem estar presentes, por exemplo, em quantidades na faixa de cerca de 5 % a cerca de 40 % em peso do sistema tensoativo.

[0086] Uma pessoa versada na técnica observará que algumas espécies de peroxila adventícia podem estar na composição, no entanto, é mais preferível que a composição de branqueamento da presente invenção tenha menos do que 1 %, de preferência menos de 0,1 %, o mais preferível menos do que 0,01 %, de uma espécie de peroxila presente.

[0087] A composição de detergente pode assumir qualquer forma física adequada, tal como um pó, composição granular, tabletes, uma pasta ou um gel anídrico. A composição pode conter enzimas adicionais como observado na WO 01/00768 A1 página 15, linha 25 a página 19, linha 29, cujos conteúdos são aqui incorporados por referência. Reforçadores, polímeros e outras enzimas como ingredientes opcionais podem também estar presente como observado na WO0060045.

[0088] Os reforçadores de detergência adequados como ingredientes opcionais podem também estar presente como observado na WO0034427.

[0089] A composição detergente é básica tal que a dose unitária fornece um pH em um volume aquoso de lavagem acima do pH 7.

[0090] Preferivelmente uma dose unitária fornece alcalinidade na faixa de pH de 8 a 11 quando se dissolve em um volume aquoso de lavagem. A

alcalinidade (basicidade) pode ser fornecida por carbonato de sódio, tripolifosfato de sódio, perborato de sódio, percarbonato de sódio, silicatos.

[0091] Preferivelmente a composição detergente para lavagem de roupa compreende carbonato de sódio.

[0092] A composição de atenuação de detergente para lavagem de roupa preferivelmente compreende de 0,0001 a 0,1 % em peso do corante ou sua mistura, preferivelmente de 0,0005 % a 0,05 em peso, mais preferivelmente de 0,001 a 0,01 % em peso, mais preferível de 0,002 a 0,008 % em peso.

Experimental

Preparação dos grânulos

[0093] Os grânulos de catalisador não ácidos foram preparados mediante a mistura de corante (2,5 g) com sulfato de sódio (480,0 g), em um misturador/granulador de cisalhamento elevado em escala de laboratório seguido pela adição de 17,5 g de fusão não iônica 30EO (Lutensol A030) em uma temperatura de 80 °C. A mistura continuou durante 3 a 5 minutos até que grânulos satisfatórios foram obtidos.

[0094] Os grânulos de corantes ácidos foram preparados pela mistura de corante violeta ácido 17 (2,5 g), com uma solução de Sokalan CP13S a 25 % (250 g) sob constante agitação durante 30 minutos. O mistura não iônica de corante é pulverizada em um misturador de leito fluido em escala de laboratório em uma taxa de 5ml/minuto em sulfato de sódio (437,5 g) em uma temperatura de entrada de ar ao redor de 80 °C. Quando toda a mistura de corante foi adicionada a fluidificação continuou por mais 5 minutos.

[0095] Os grânulos de corante ácida e os grânulos de corante não ácida (9,0 g) foram individualmente processados mediante a mistura de 150 g de pó de base detergente (ver abaixo) e armazenados em caixas de papelão pré-fabricadas (não envernizadas) a 37 °C e em uma umidade relativa (RH) de 70 %. Em intervalos periódicos as amostras foram removidas e seu teor de corante determinado.

Detergente de Base

Componente	Pó (%)
NaLAS	18,0900
Silicato	7,5978
STPP	9,9238
Sulfato adicionado	42,2300
Carbonato	13,1697
SCMC	0,3100
Pasta fluida de CBS	0,1034
Monoidrato de perborato	0,8270
Corante	0,0147
Savinase 12T	0,2067
Impurezas	1,6872
Água	5,8384
Total	100,0000

Medição do Nível de Corante no Grânulo

[0096] O nível de corante nos grânulos foi medido pela absorção de UV seguindo o seguinte protocolo.

[0097] Remover os conteúdos totais da embalagem e dividir a amostra em porções de 20 g. Encher um balde com 5 litros de água desmineralizada. Dosar 20 g do pó sob teste na água e agitar durante 1 minuto ou até não resíduo óbvio permaneça. Tomar uma amostra de 100 ml da substância líquida de lavagem. Filtrar a substância líquida de lavagem através de um filtro de papel No. 1. Registrar o espectro da substância líquida de lavagem utilizando o Espectrofotômetro de UV visível HP8453 com a célula de 5 cm. Comparar os espectros das substâncias líquidas de lavagem do pó + corante recentemente preparado e a amostra armazenada. A diferença na absorvência máxima em 600 nm do corante foi medida como uma função do tempo sobre a armazenagem.

Processo para a Medição da Capacidade do Tampão

[0098] Os grânulos (1,00 g) foram adicionados à 50 ml de água desmineralizada em uma proveta de 100 ml e continuamente agitados com um agitador magnético. Os conteúdos da proveta são colocados em contato com

um sonda de pH que foi calibrada durante a faixa de pH de 4 a 10. Os conteúdos da proveta são depois manualmente titulados com NaOH 0,01M e o pH dos conteúdos registrado como uma função do NaOH adicionado. O volume de NaOH 0,01M requerido para ser adicionado aos conteúdos da proveta cujos conteúdos atingem um pH de 9 é definido como a capacidade tamponante.

Tabela 1

Tempo (dias)	% de grânulo de corante ácido	% de grânulo de corante neutro
0	100	100
6	97	54
18	93	31
30	85	19
34	84	13
45	75	10

[0099] Os resultados na Tabela 1 mostram uma vantagem substancial fornecida pela presente invenção para a estabilidade do corante na composição mediante o uso de um componente ácido.

Tabela 2

Resultados da Capacidade tamponante

	Volume de NaOH 0,01M para alcançar o pH 9
Grânulo de corante ácido	87,0
Grânulo de corante neutro	0,95

Exemplo

[0100] Instabilidade ao pH elevado (> 10) foi observada ser comum entre muitas classes e tipos de corante.

[0101] Para ilustrar estas soluções aquosas de 4 corantes foram produzidas em pH = 7 e pH = 11 (usando um tampão hydrion TM).

[0102] Os corantes foram:

a) Violeta ácido 17 - um corante de trifenil metano com 2 grupos de sulfonato

b) Violeta básico 2 — um corante de trifenil metano sem grupos de sulfonato e

c) Azul ácido 29 - um corante de bisazo, e

d) Azul básico 9 - um corante de azina.

[0103] As soluções foram tais que a densidade ótica na λ_{max} no espectro de absorção visível foi de aproximadamente 1 (extensão de trajetória 1 cm).

[0104] Para os corantes ácidos a absorção ótica foi medida inicialmente após 24 horas. Neste momento a absorção de violeta ácido 17 caiu em 60 % e de azul ácido 29 em 50 % nas soluções com pH =11. Nenhuma mudança foi observada em pH 7. Assim, os corantes são instáveis ao pH elevado.

[0105] Para os corantes básicos a absorção ótica foi medida inicialmente após 5 horas. Neste momento a absorção de violeta básico 2 teve queda de 100% e de azul básico 9 de 55 % nas soluções com pH =11. Nenhuma mudança foi observada em pH 7. Assim, os corantes são instáveis ao pH elevado.

Reivindicações

1. Grânulo, para utilização na preparação de uma composição de atenuação de detergente para lavagem de roupa básica, dito grânulo tendo propriedades de armazenagem melhoradas compreendendo:

um corante selecionado do grupo consistindo de corantes ácidos, corantes diretos, corantes básicos, corantes solventes, corantes reativos hidrolisados, corantes reativos e corantes dispersos e tendo um tipo cromóforo de corante diarilmetano, triarilmetano, diazinas, oxazinas e tiazinas;

e, um componente selecionado do grupo consistindo de:

um co-granulador, um aglutinante e um revestimento,

caracterizado pelo fato de que o componente é um componente ácido, em que a capacidade tamponante em que quando 1,00 g dos grânulos são dissolvidos em 50 ml de água desmineralizada para fornecer uma solução ácida, pelo menos 10 ml de uma solução a 0,01 M de hidróxido de sódio é requerida para levar o pH da solução ácida para 9.

2. Grânulo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o corante é selecionado de: um corante ácido e um corante direto.

3. Grânulo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o corante está na forma de pré-grânulos compreendendo o corante e um material hidrossolúvel neutro.

4. Grânulo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o componente ácido é um polímero ácido hidrossolúvel, dito polímero tendo uma solubilidade em água maior do que 5 g/l a 20°C, um peso molecular de 1000 a 250000, e em que uma solução a 1 % de dito polímero possui um pH de menos do que 7.

5. Grânulo de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que o polímero ácido hidrossolúvel é um polímero formado a partir da polimerização de um composto insaturado contendo um ácido carboxílico.

6. Grânulo de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de

que o polímero ácido hidrossolúvel é um copolímero de ácido acrílico e ácido maleico.

7. Grânulo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o corante é um violeta ácido 15, 16, 17, 19, 21, 23, 24, 25, 38, 50, 72, e violeta básica 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 27, 40, 43, 45 e 47.

8. Grânulo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o corante é um corante ácido selecionado do grupo consistindo de: violeta ácido 17, azul ácido 3, azul ácido 9, azul ácido 7 e azul ácido 10.

9. Grânulo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que o grânulo faz parte de uma composição de atenuação de detergente para lavagem de roupa, em que uma dose unitária fornece alcalinidade na faixa de pH de 8 a 11 quando se dissolve em um volume de lavagem aquosa.

10. Grânulo de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que a composição de atenuação de detergente para lavagem de roupa está na forma de um tablete.