



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 547**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02738328 .0**

86 Fecha de presentación : **23.05.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1390462**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2004**

54 Título: **Composiciones acuosas espesadas.**

30 Prioridad: **25.05.2001 GB 0112764**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **Reckitt Benckiser N.V.**
Siriusdreef 14
2132 WT Hoofddorp, NL

72 Inventor/es: **Fregonese, Daniele**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Composiciones acuosas espesadas.

5 La invención se refiere a composiciones acuosas espesadas que contienen goma xantana y un agente oxidante disueltos en la composición acuosa.

10 En la actualidad se están usando compuestos precursores del blanqueo basados en sistemas de peroxígeno en diversos detergentes de lavado caseros y lejías de lavado protectoras del color. Sin embargo, muchos de los productos están basados en que el sistema de peroxígeno es un sólido, bien un sólido seco o bien una suspensión líquida de un sólido, que libera el blanqueador de peróxido de hidrógeno tras su disolución en agua. Estas formas evitan la significativa inestabilidad del peróxido de hidrógeno en disoluciones acuosas neutras o alcalinas.

15 También se han descrito en la técnica anterior composiciones acuosas para limpieza de alfombras que contienen peróxido de hidrógeno. Estas composiciones de limpieza usan típicamente altas cantidades de disolventes para estabilizar el peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 5.252.243, de Charles Minns, describe composiciones de limpieza que contienen aproximadamente de 15% a 20% en peso de alcohol, tal como isopropanol ("AIP"), y de aproximadamente 3% a aproximadamente 12,5% en peso de peróxido de hidrógeno.

20 Se conocen sistemas espesantes para líquidos, basados en polisacáridos, arcillas o tensioactivos. Los autores de la invención han encontrado que ciertos tipos de gomas xantana pueden ayudar a formar composiciones acuosas espesadas, en las cuales se puede disolver un agente oxidante, tal como un agente blanqueador, seleccionado entre peróxido de hidrógeno o un hipohalito, preferiblemente peróxido de hidrógeno. Tales composiciones son altamente estables durante periodos de tiempo prolongados.

25 El documento EP0368575, ICI, describe la suspensión de un compuesto precursor del blanqueo, perborato de sodio tetrahidrato, en líquidos acuosos, que son espesados con goma xantana.

30 La goma xantana es un heteropolisacárido extracelular ácido, aniónico, secretado por *X. campestris*. Se piensa que el polisacárido actúa como un limo protector, esencial para la patogenicidad del microorganismo hacia su planta huésped (planta Rutabaga) bloqueando el flujo de fluido a través del xilema.

35 La estructura primaria de la goma xantana es una cadena principal celulósica de β -D-glucano enlazado en (1 $\rightarrow$ 4), con cadenas laterales trisacáridas unidas en C-3 a residuos de glucosa alternos. Sin embargo, otros investigadores han postulado que las cadenas laterales trisacáridas están enlazadas en O-3 de residuos alternos, para dar una secuencia global repetitiva pentasacárida; tales secuencias repetitivas son comunes a los polisacáridos bacterianos extracelulares. La cadena lateral trisacárida consiste en dos residuos de D-manosa y un residuo de ácido D-glucurónico, que aparece como sales mixtas de K^+ , Na^+ y Ca^{2+} , en la siguiente secuencia:

40
$$\beta - D - man - p(1 \rightarrow 4) - \beta - D - GlcpA - (1 \rightarrow 2) - \alpha - D - manp - 1 \rightarrow$$

45 Sin embargo, esta secuencia puede contener cantidades variables de grupos acetales O-acetilo y pirúvico, para dar una heterogeneidad estructural. Sofisticadas técnicas de análisis de metilación y un plan específico para polisacáridos que contienen residuos de ácidos urónicos han concluido que el residuo de ácido β -D-glucurónico terminal está enlazado en (1 $\rightarrow$ 4) al residuo de α -D-manosa no terminal. Estos residuos de manosa β y α enlazados están piruvados y acetilados, respectivamente. Los residuos de ácido acético están enlazados en O-6 al residuo de α -D-manosa no terminal, y el ácido pirúvico está enlazado como acetal mediante O-4 y O-6 al residuo de β -D-manosa terminal, lo que ha sido establecido como la configuración S. Ambos de estos constituyentes aparecen en cantidades no estequiométricas. Se piensa que de una mitad a un tercio de los residuos de β -D-manosa terminales llevan un grupo ácido pirúvico, dependiendo de las condiciones de cultivo. Se propone que estas cadenas laterales modifican la geometría normal de la cadena principal, llevando a una estructura helicoidal con simetría quintuple (estructura secundaria). Mediante la asociación de moléculas de xantana, se piensa que surge una estructura cuaternaria a través de las cadenas laterales trisacáridas cargadas. La descripción anterior es la estructura primaria aceptada de manera general para la goma xantana.

55 La goma xantana se produce por fermentación bacteriana, y fue el primer polisacárido producido a gran escala usando *X. campestris*. Tal técnica ofrece la ventaja de unas propiedades físicas y químicas reproducibles, con un coste y suministro estables. Sin embargo, a diferencia de otros polisacáridos microbianos extracelulares, la composición del polímero varía con la cepa de *Xantomonas* y las condiciones de cultivo, y en la presencia o ausencia de sustituyentes de piruvato y/o acetato.

65 El polisacárido forma disoluciones altamente viscosas a bajas concentraciones de polímero, que son atípicamente insensibles a un amplio intervalo de concentración salina, pH y temperatura. Además de esto, las disoluciones de xantana exhiben un marcado comportamiento de pérdida de viscosidad por cizallamiento, mostrando un comportamiento no newtoniano, un límite elástico mensurable desde aproximadamente 1% de concentración del polímero, capacidades estabilizantes de emulsiones y suspensoras de partículas, que son todos indicativos de asociaciones intermoleculares.

Este polisacárido natural se usa ampliamente en la industria de los alimentos y, en menor grado, en la industria farmacéutica. La mayoría de las muestras comerciales de xantana contienen una cantidad variable de sales de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , y aproximadamente un contenido en piruvato de 30-40%, con un contenido en acetato de 60-70% (aunque esto está sujeto a variabilidad).

Se ha encontrado que la goma xantana está parcialmente acetilada (4,7%), lo que corresponde a un residuo por unidad repetitiva pentasacárida. Se ha usado la degradación del ácido urónico para localizar la distribución de los grupos acetato, y se ha encontrado que están enlazados al O-6 de los residuos de D-manosa en la cadena principal.

Los grupos acetato están situados cerca del centro de la hélice de la xantana, y su papel ha sido postulado en la implicación de interacciones intermoleculares. Se sabe también que los grupos acetato afectan a la temperatura de transición de la goma xantana. Por ejemplo, se ha demostrado que la desacetilación causa una disminución en la temperatura de transición. Los grupos acetilo tienen un efecto estabilizador sobre la estructura ordenada, de ahí el incremento en la temperatura de transición. La razón para el efecto estabilizador de los grupos acetato es desconocida en la actualidad, sin embargo se ha postulado que una posible razón para el efecto estabilizador es que podría ser debido a interacciones apolares entre grupos metilo y acetilo, o que los grupos acetato representan los aceptores de los enlaces de hidrógeno que son responsables de la estabilización de la molécula. Una muestra de xantana modificada genéticamente (politetramero) que no contiene grupos acetato también produce resultados similares a los estudios llevados a cabo para muestras de xantana desacetiladas y despiruvadas.

Se cree que los agentes oxidantes, tales como el peróxido de hidrógeno, interferirán con los grupos acetato en la goma xantana e impedirán el espesamiento de las disoluciones acuosas. Para este fin, se producen gomas xantanas desacetiladas especiales, y más caras, tales como Kelzan AST, de CP Kelco, en las que se declara que no contienen acetatos detectables. Los autores de la invención han descubierto que se pueden disolver agentes oxidantes, seleccionados entre peróxido de hidrógeno o un blanqueador de hipohalito, en una composición acuosa espesada con una goma xantana que tiene un contenido en acetato menor que 6,2% en peso, idealmente menor que 6,1, 6,0, 5,9, 5,8, 5,7, 5,6, 5,5, 5,4, 5,3, 5,2, 5,1, 5,0, 4,9, 4,8, 4,7, 4,6, 4,5, 4,4, 4,3, 4,2, 4,1, 4,0, 3,9, 3,8, 3,7, 3,6, 3,5, 3,4, 3,3, 3,2, 3,1, 3,0, 2,9, 2,8, 2,7, 2,6, 2,5, 2,4, 2,3, 2,2, 2,1, 2,0, 1,9, 1,8, 1,7, 1,6, 1,5, 1,4, 1,3, 1,2, 1,1, 1,0, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2, 0,1% en peso de la goma xantana, pero mayor que 1,2% en peso, en la que el pH de la composición es de 2 a 5 y la viscosidad de la composición es de 30 a 300 cps.

Los autores de la invención presentan, como un rasgo de la invención, una composición acuosa espesada que comprende una goma xantana que tiene un contenido en acetato menor que 6,2% en peso de la goma pero mayor que 1,2% en peso, y un agente oxidante, seleccionado entre peróxido de hidrógeno o un hipohalito, disueltos en la composición acuosa, en la que el pH de la composición es de 2 a 5 y la viscosidad de la composición es de 30 a 300 cps.

Los autores de la invención presentan como un rasgo adicional de la invención un método para eliminar las manchas de un tejido, método que comprende poner en contacto el tejido con un baño de lavado que comprende una composición acuosa espesada como se define en la presente memoria.

El método para medir la cantidad de grupos acetato en la goma xantana se describe más adelante con detalle. Brevemente, el contenido en acetato se mide tratando 1 ml de disolución acuosa de goma xantana (5 mg ml^{-1}) con 1 ml de hidróxido potásico (0,2 M) y midiendo el contenido en acetato por HPLC (cromatografía líquida de alta resolución), para detalles adicionales véase más adelante.

El peróxido de hidrógeno está preferiblemente estabilizado frente a la temperatura, el pH y la presencia de iones metálicos. Si no está disponible peróxido de hidrógeno estabilizado en el proveedor comercial, se pueden añadir estabilizadores del peróxido de hidrógeno.

Los estabilizadores comerciales adecuados frente a la temperatura, el pH y la presencia de iones metálicos, útiles en la presente invención, incluyen sales del ácido cítrico, eliminadores de radicales, tales como el BHT (butilhidroxitolueno), estabilizadores de fosfonato, tales como el ácido dietilentriaminopentametilfosfónico y su correspondiente sal pentasódica, disponibles bajo los nombres de producto Dequest 2060 y Dequest 2066, DTPMP y DTPMA (Dequest 2010) respectivamente, de Monsanto Chemical Co. Preferiblemente, el estabilizador es Dequest 2066. La cantidad de estabilizador necesitado depende del grado del peróxido de hidrógeno usado.

La cantidad de agente oxidante, preferiblemente peróxido de hidrógeno, en la composición está entre 0,1 y 15% en peso, idealmente, de 3 a 10% en peso.

Se pueden añadir opcionalmente disolventes orgánicos para su uso en la presente invención, y pueden ser cualquier disolvente orgánico miscible con el agua. los disolventes adecuados incluyen éteres alquílicos (C3-C12) de glicol y alcoholes C1-C4, tales como metanol, etanol e isopropanol. Más preferiblemente, el disolvente se selecciona del grupo que consiste en EGBE (éter butílico del etilenglicol), éter hexílico del etilenglicol ("EGHE") y mezclas de ellos. El disolvente está presente típicamente en una cantidad de 0,5% en peso a 4,0% en peso, preferiblemente de 0,75% en peso a 2,5% en peso, y lo más preferiblemente de 1,0% en peso a 2,0% en peso de la composición. El EGBE está disponible en Union Carbide bajo el nombre comercial Butyl Cellosolve. El EGHE está disponible bajo el nombre

ES 2 280 547 T3

comercial Hexyl Cellosolve en Union Carbide. Preferiblemente, la composición contiene menos que 5% en peso, idealmente menos que 2% en peso de un disolvente orgánico miscible con el agua.

El pH, como se define en el presente contexto, se mide en las composiciones puras a 20°C. Para una estabilidad óptima de estas composiciones, el pH neto, medido en las condiciones mencionadas anteriormente, debe estar en el intervalo de 2 a 5, idealmente de 4 a 4,4. El pH de estas composiciones de la presente memoria puede ser regulado por la adición de un ácido o una base de Bronsted.

La goma xantana es un polímero soluble en agua. Es soluble en agua caliente y fría, siendo además estable en condiciones ácidas y alcalinas (pH 1,5-13). La solubilidad de la xantana permite unas disoluciones altamente viscosas a concentraciones bajas, es decir, una disolución al 1% tiene una viscosidad de 800-1000 cps (viscosímetro Brookfield LVF, 60 rpm). Las viscosidades de las disoluciones generadas son de 30 a 300 cps, preferiblemente de 50 a 300 cps, idealmente de 100 a 250 cps.

Las disoluciones acuosas que contienen más que 0,75% en peso de polímero tienen un punto de fluencia que implica que la xantana permanecerá sólida hasta que se alcance una fuerza de cizallamiento mínima, indicativa de la resistencia del gel. La viscosidad de la xantana se incrementa según disminuye la velocidad de cizallamiento, y las disoluciones vuelven a su viscosidad original una vez que se retira la fuerza de cizallamiento, es decir, las asociaciones moleculares se vuelven a formar. Las concentraciones preferidas de goma xantana son menores que 0,75% en peso, idealmente menos que 0,5% en peso, preferiblemente menos que 0,3% en peso, y especialmente menos que 0,2% en peso.

Análisis del grupo acetato

El ácido acético (AJAX) fue purificado por destilación. Las muestras de xantana procedían de Keltrol (Kelco Division de Merck & Co., Inc. EE.UU.). Se prepararon las curvas patrón para cada ácido.

Análisis por HPLC

La HPLC se llevó a cabo en un sistema que consistió en un inyector Rheodyne 7125, una bomba M6000 (Waters), un detector de u.v.-visible Varichrome (Varian) ajustado a 210 nm, y una columna Bio-Rad HPX-87H (300 x 7,8 mm) dotada de un cartucho precolumna de exclusión iónica (Bio-Rad.)

El trabajo inicial fue registrado en un registrador de gráficos National VP-6513A. Los análisis cuantitativos se llevaron a cabo en un Integrador 3390-A (Hewlett-Packard). El eluyente fue ácido sulfúrico 8 mM, a un caudal de 0,6 ml min⁻¹. La temperatura de la columna fue mantenida a 35°C por un calentador de columnas Eldex.

Preparación de la muestra

El polisacárido fue disuelto en agua hasta una concentración de 5 mg ml⁻¹, agitando durante una noche a temperatura ambiente y agitando después a 90°C durante 1 h.

La concentración exacta fue determinada por el procedimiento del fenol/ácido sulfúrico (Dubois *et al.*, J. Amer. Chem. Soc. (1996) 28, 350-).

Acetato

A una disolución de polisacárido (1 ml) se le añadió una disolución de hidróxido potásico (0,2 M, 1 ml). La muestra fue inundada con nitrógeno, sellada y mantenida a 45°C durante 6 h. La disolución se hizo ácida con ácido fosfórico, y se diluyó hasta exactamente 3 ml con agua, se filtró y se inyectó. El tiempo de elución fue 15,8 min.

Las composiciones acuosas espesadas de la invención descrita en la presente memoria pueden contener también un tensioactivo.

Ejemplos

Opaca

Peróxido de hidrógeno	6,5000
Fosfonato	0,1200
Tensioactivo no iónico	7,0000
Goma xantana	0,1200
Tinte	0,0009
Perfume	0,2000
Opacificador	0,0800
Agua	85,9791
	100,0000

ES 2 280 547 T3

Transparente

	Peróxido de hidrógeno	6,5000
	Fosfonato	0,1200
5	Tensioactivo no iónico	7,0000
	Goma xantana	0,1200
	Tinte	0,0006
	Perfume	0,2000
10	Agua	86,0594
		<u>100,0000</u>

Materiales usados

- 15
- el peróxido de hidrógeno (50% de concentración, tipo DS CP) es suministrado por Solvay,
 - el fosfonato usado es HEDP (ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico) (Sequion 10 H 60 de Bozzetto o Dequest 2010 de MONSANTO o Briquest ADPS 60 A de Albright and Wilson),
- 20
- el tensioactivo no iónico es un oxoalcohol C13-C15 con 8 de OE (óxido de etileno) (Lutensol AO 8, BASF),
 - goma xantana (suministrada por ADM Ingredients Italia)
- 25
- Las formulaciones anteriores dieron un producto que es viscoso y retiene la viscosidad con el tiempo. También, el nivel de peróxido de hidrógeno es constante en el tiempo (es decir, el producto es estable, ya que no hay signo de oxidación/reducción química).

Datos de estabilidad

- 30
- Opaca*
- Viscosidad inicial: 160 +/- 30 cps (medida con un Brookfield RVF, husillo 1, 10 rpm, a 20°C)
- 35
- Viscosidad después de 1,5 meses almacenada a 20°C: 160 +/- 30 cps (mismo instrumento usado)
- Viscosidad después de 1,5 meses almacenada a 40°C: 155 +/- 30 cps (mismo instrumento usado)
- Nivel inicial de peróxido de hidrógeno: 6,50%
- 40
- Peróxido de hidrógeno después de 1,5 meses almacenada a 40°C: 6,50%

Transparente

- 45
- Viscosidad inicial: 210 +/- 30 cps (medida con un Brookfield RVF, husillo 1, 10 rpm, a 20°C)
- Viscosidad después de 1,5 meses almacenada a 20°C: 210 +/- 30 cps (mismo instrumento usado)
- 50
- Viscosidad después de 1,5 meses almacenada a 40°C: 190 +/- 30 cps (mismo instrumento usado)
- Nivel inicial de peróxido de hidrógeno: 6,50%
- Peróxido de hidrógeno después de 1,5 meses almacenada a 40°C: 6,50%.

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición acuosa espesada, que comprende una goma xantana que tiene un contenido en acetato menor que 6,2% en peso de la goma pero mayor que 1,2% en peso, y un agente oxidante seleccionado entre peróxido de hidrógeno o un hipohalito disuelto en la composición acuosa, en la que el pH de la composición a 20°C es de 2 a 5 y la viscosidad de la composición es de 30 a 300 cps.
- 10 2. Una composición acuosa espesada de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un agente estabilizante, preferiblemente un fosfonato.
3. Una composición acuosa espesada de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que la goma xantana está presente en menos que 0,75% en peso.
- 15 4. Una composición acuosa espesada de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el agente oxidante está presente a entre 0,1 y 15% en peso.
- 20 5. Una composición acuosa espesada de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que comprende adicionalmente un tensioactivo.
6. Una composición acuosa espesada de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que contiene menos que 5% en peso, idealmente menos que 2% en peso de un disolvente orgánico miscible con el agua.
- 25 7. Un método de eliminar las manchas de un tejido, método que comprende poner en contacto el tejido con un baño de lavado que comprende una composición acuosa espesada como la definida en cualquier reivindicación de la 1 a la 6.

30

35

40

45

50

55

60

65