



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 723**

51 Int. Cl.:

C11D 3/39 (2006.01)

C11D 3/16 (2006.01)

C11D 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04729893 .0**

86 Fecha de presentación : **28.04.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1631651**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

54 Título: **Composición blanqueadora.**

30 Prioridad: **09.06.2003 GB 0313249**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

73 Titular/es: **UNILEVER N.V.**
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es: **Van Asten, Adrianus C.;**
Ouwendijk-Vrijenhoek, Maartje y
Veerman, Simon M.

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 287 723 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 blanqueadora.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a la mejora de composiciones blanqueadoras que están sustancialmente desprovistas de especies de peroxilo.

10 **Antecedentes de la invención**

El uso de catalizadores blanqueadores para la supresión de manchas ha sido desarrollado durante los últimos años. El reciente descubrimiento de que algunos catalizadores son capaces de blanquear eficazmente en ausencia de una fuente añadida de peroxilo se ha convertido recientemente en el objeto de algún interés, por ejemplo, en los documentos: WO 9965905, WO 0012667, WO 0012808, WO 0029537 y WO 0060045.

La vida en almacenamiento de un producto puede ser considerada como el período de tiempo el cual el producto puede ser almacenado manteniendo su calidad requerida. Una vida en almacenamiento satisfactoria es en muchos casos un factor crucial para el éxito de un producto comercial. Un producto con una vida en almacenamiento corta supone generalmente que el producto es preparado en tandas pequeñas y es rápidamente vendido al consumidor. Es también una preocupación de los propietarios de una marca con una vida en almacenamiento corta que el consumidor use el producto dentro de la vida en almacenamiento, ya que de otra manera el consumidor puede ser inducido a cambiar a un producto similar de otra marca. Por el contrario, un producto similar con una vida en almacenamiento larga puede ser preparado en tandas mayores, mantenido en almacenamiento durante un período de tiempo más largo y el período de tiempo que un consumidor almacena el producto no es de gran preocupación para los propietarios de una marca particular.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición blanqueadora con aire que tenga propiedades mejoradas de almacenamiento.

30 **Sumario de la invención**

Se ha encontrado que algunos componentes se degradan por sí y/o reducen la actividad de catalizadores blanqueadores durante un período de tiempo. Se ha encontrado que seleccionado cuidadosamente ciertos componentes, es mejorada la actividad de una composición blanqueadora, que está sustancialmente desprovista de un blanqueador de peroxígeno o un sistema blanqueador basado en peroxígeno o que genera grupos peroxilo. La presente invención tiene utilidad particular en composiciones blanqueadoras líquidas comerciales.

La presente invención proporciona una composición blanqueadora que comprende:

(a) un catalizador de blanqueo con aire de metales de transición, conteniendo la composición blanqueadora menos de 1% p/p total de concentración de perácido o peróxido de hidrógeno o una fuente de los mismos;

(b) entre 0,001 y 3% p/p de una composición de perfume, comprendiendo dicha composición de perfume al menos 0,01% en peso de un perfume cetónico, y

(c) un antioxidante en el intervalo de 0,0001 a 20% p/p,

(d) el resto materiales portadores e ingredientes adyuvantes hasta 100% p/p de la composición blanqueadora total.

La expresión “sustancialmente desprovisto de un blanqueador de peroxígeno o un sistema blanqueador basado en peroxígeno o que genera grupos peroxilo” debe concebirse dentro de las características generales de la invención. La composición tiene presente un contenido tan bajo como sea posible de especies de peroxilo. La formulación blanqueadora contiene menos de 1% p/p de concentración total de perácido o peróxido de hidrógeno o una fuente de los mismos, preferentemente la formulación blanqueadora contiene menos de 0,3% p/p de concentración total de perácido o peróxido de hidrógeno o una fuente de los mismos, lo más preferentemente la composición blanqueadora está desprovista de perácido o peróxido de hidrógeno o una fuente de los mismos. Además, es preferido que la presencia de hidroperóxidos del alquilo se mantenga hasta un mínimo en una composición blanqueadora que comprende el ligando o complejo de la presente invención.

La presente invención se extiende a un método para blanquear un sustrato/materia textil con una composición de la presente invención. El método comprende las etapas de tratar un sustrato con la composición blanqueadora en un entorno acuoso, aclarar el sustrato y secar el sustrato.

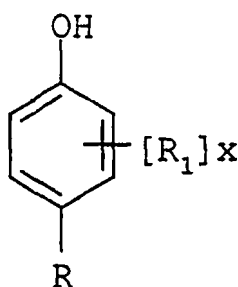
La presente invención se extiende también a un envase comercial junto con las instrucciones para su uso.

Descripción detallada de la invención*Antioxidante*

5 Las composiciones blanqueadoras de la presente invención comprenderán una cantidad eficaz del antioxidante. Una cantidad eficaz de un antioxidante está en el intervalo de 0,001 a 20% p/p dependiendo de la naturaleza del antioxidante y la finalidad subsidiaria del antioxidante, por ejemplo, como un material portador o disolvente. Preferentemente, el antioxidante está presente en el intervalo de 0,001 a 2% p/p. Cuando está presente un antioxidante fenólico, es preferido que el antioxidante fenólico presente esté en el intervalo de 0,0001 a 3% en peso de la composición. Cuando está presente un antioxidante de amina, es preferido que el antioxidante fenólico esté presente en el intervalo de 0,0001 a 20% en peso de la composición.

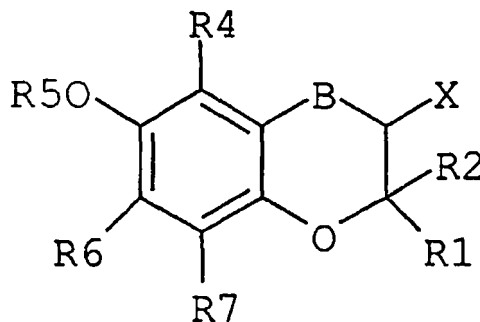
15 Los antioxidantes son sustancias descritas en la publicación de Kirk-Othmers (vol. 3, pág. 424) y en la Uhlmans Enciclopedia (Vol. 3, pág. 91).

Una clase de antioxidantes adecuada para ser usada en la presente invención es la de los fenoles alquilados que tienen la fórmula general:



30 en la que R es alquilo lineal o ramificado de C₁-C₂₂, preferentemente metilo o alquilo ramificado de C₃-C₆; alcoxi C₃-C₆, preferentemente metoxi; R₁ es alquilo ramificado de C₃-C₆, preferentemente terc-butilo y x es 1 ó 2. Los compuestos fenólicos con impedimento estérico son preferidos como un antioxidante.

35 Otra clase de antioxidantes adecuados para ser usados en la presente invención es un derivado de benzofurano o benzopirano que tiene la fórmula:



50 en la que R1 y R2 son cada uno independientemente alquilo o R1 y R2 pueden ser tomados conjuntamente para formar un resto hidrocarbilo cíclico de C₅-C₆; B está ausente o es CH₂; R4 es alquilo C₁-C₆; R5 es hidrógeno o C(O) R3 en donde R3 es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₉; R6 es alquilo C₁-C₆; R7 es hidrógeno o alquilo C₁-C₆; R es -CH₂OH o -CH₂A en donde A es una unidad que comprende nitrógeno, fenilo o fenilo sustituido. Las unidades A que comprenden nitrógeno preferidas incluyen amino, pirrolidino, piperidino, morfolino, piperazino y sus mezclas.

Otros antioxidantes adecuados se exponen como sigue. Un derivado de α -tocoferol, beta-tocoferol, gamma-tocoferol, delta-tocoferol, ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico (Trolox[®]). Pueden ser usados antioxidantes/depuradores de radicales como ácido ascórbico (vitamina C) y su sales, tocoferol (vitamina E), sorbato de tocoferol, otros ésteres de tocoferol, ácidos hidroxibenzoicos butilados y sus sales, ácido gálico y sus ésteres alquílicos, especialmente galato de propilo, ácido úrico y sus sales y ésteres alquílicos, ácido sórbico y sus sales, los ésteres ascorbólicos de ácidos grasos, aminas (por ejemplo, N,N-dietilhidroxilamina, amino-guanidina o amino-alcoholes), compuestos de sulfhidrilo (por ejemplo, glutatión) y ácido dihidroxifumárico y sus sales.

65 Ejemplos no limitativos de antioxidantes adecuados para ser usados en la presente invención incluyen fenoles, entre otros, 2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, mezclas de 2- y 3-terc-butil-4-metoxifenol y otros ingredientes que incluyen galato de propilo, terc-butilhidroquinona, derivados de ácido benzoico, como ácido me-

5 toxi-benzoico, ácido metilbenzoico, ácido dicloro-benzoico, ácido dimetil-benzoico, 5-hidroxi-2,2,4,6,7-pentametil-2,3-dihidro-1-benzofuran-3-ona, 5-hidroxi-3-metileno-2,2,4,6,7-pentametil-2,3-dihidro-benzofurano, 5-benciloxi-3-hidroximetil-2,2,4,7-pentametil-2,3-dihidro-1-benzofurano, 3-hidroximetil-5-metoxi-2,2,4,6,7-pentametil-2,3-dihidro-1-benzofurano, vitamina C (ácido ascórbico) y etoxiquina (1,2-dihidro-6-etoxi-2,2,4-trimetilquinolina) comercializada bajo la denominación Raluquin® por la empresa Raschig®.

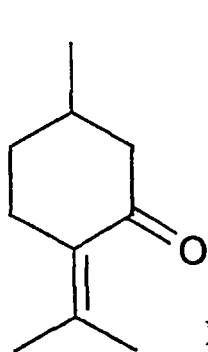
Los antioxidantes preferidos para ser usados en la presente invención incluyen 2,6-di-terc-butil-hidroxi-tolueno (BHT), α -tocoferol, hidroquinona, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, 2,6-di-terc-butil-hidroquinona, 2-terc-butil-hidroquinona, terc-butil-hidroxi-anisol, ácido lignosulfónico y sus sales, ácido benzoico y sus derivados como ácidos benzoicos alcoxilados como, por ejemplo, ácido trimetoxi-benzoico (TMBA), ácido toluico, catecol, t-butil-catecol, bencilamina, amino-alcoholes, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-t-butilfenil)butano, galato de N-propilo o sus mezclas y es altamente preferido el di-terc-butil-hidroxi-tolueno. De los amino-alcoholes son preferidos 2-amino-2-metil-1-propanol, trietanolamina, trimetanolamina, mono-etanolamina y dietanolamina.

15 Pueden ser usadas mezclas de antioxidantes y, en particular, mezclas que tengan efectos antioxidantes sinérgicos como se expone, por ejemplo, en el documento WO 02/072746.

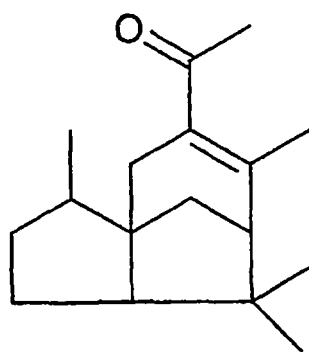
Perfumes cetónicos

20 La composición blanqueadora de la presente invención comprende entre 0,001 y 3% p/p de una composición de perfume, preferentemente entre 0,1 y 2% p/p de una composición de perfume. La composición de perfume puede ser perfume cetónico al 100% pero, generalmente, la composición de perfume es una mezcla compleja de perfumes de otras clasificaciones diferentes de perfumes, por ejemplo, terpenos y aldehídos; a este respecto, la composición de perfume comprende al menos 0,01% en peso de un perfume cetónico. Cuanto mayores sean los niveles de perfume cetónico, mayor será la importancia del antioxidante, por ejemplo, al menos 0,1, 1,0% en peso y 5% en peso de un componente de perfume cetónico de la composición de perfume. La presente invención tiene utilidad particular, pero sin limitación, en los siguientes componentes de perfumes cetónicos.

30

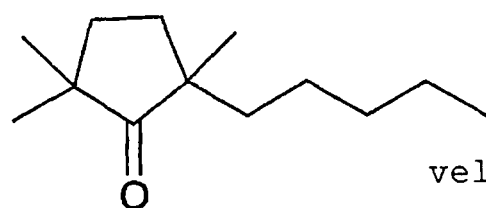


pulegona



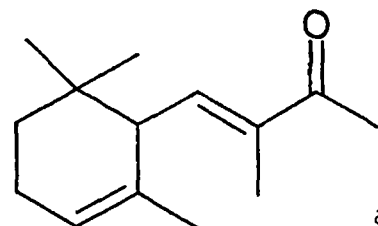
esencia de vertofix

45



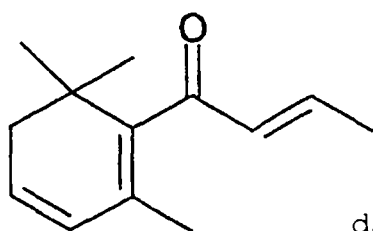
veloutona

55



alfa-metilionona

65



damascenona

El catalizador de blanqueo

Recientemente, se ha encontrado que las manchas aceitosas son blanqueadas en presencia de catalizadores seleccionados de metales de transición en ausencia de una fuente añadida de grupos peroxilo. El blanqueo de una mancha aceitosa en ausencia de una fuente añadida de peroxilo ha sido atribuido al oxígeno derivado del aire. Aunque es cierto que el blanqueo es efectuado por el oxígeno procedente del aire, la vía mediante la cual el oxígeno toma parte está siendo comprendida. A este respecto, es usada la expresión "blanqueo con aire".

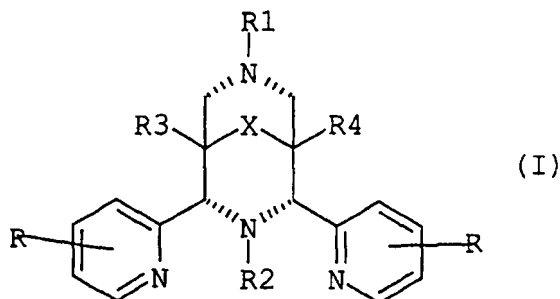
Se ha llegado a la conclusión, a partir de la investigación de los inventores, de que el blanqueo de un cromóforo en una mancha aceitosa es efectuado por productos formados mediante la oxidación ocasional de componentes en la mancha aceitosa. Estos productos, hidroperóxidos de alquilo, son generados de forma natural mediante la autooxidación de la mancha aceitosa y los hidroperóxidos de alquilo conjuntamente con un catalizador de metales de transición, y sirven para blanquear cromóforos en la mancha aceitosa. Los hidroperóxidos de alquilo (ROOH) son generalmente menos reactivos que otras especies de peroxígeno, por ejemplo, perácidos (RC(O)OOH), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), percarbonatos y perboratos. A este respecto, la expresión "para blanquear un sustrato con oxígeno" es sinónimo de "para blanquear un sustrato a través del oxígeno atmosférico", porque es el oxígeno del aire el que proporciona la especie blanqueadora usada como catalizador para blanquear la mancha del sustrato.

El catalizador de blanqueo por sí mismo puede ser seleccionado entre una amplia gama de complejos de metales de transición de moléculas orgánicas (ligandos). En composiciones de lavado típicas el nivel de la sustancia orgánica es tal que el nivel en uso es de 0,05 μM a 50 mM, siendo preferidos niveles en uso para operaciones domésticas de lavandería en el intervalo de 1 a 100 μM. Pueden ser deseados y aplicados niveles superiores en procedimientos blanqueadores industriales de materias textiles.

Las moléculas orgánicas adecuadas (ligandos) para formar complejos y sus complejos se exponen, por ejemplo, en los documentos: WO-A-996509; WO-A-0012808; WO-A-0042667; WO-A-0027976; WO-A-0027975; WO-A-0060044; WO-A-0060043; DE 19755493; EP 999050; WO-A-954628; EP-A-458379; EP 0909809; patente de Estados Unidos 4.728.455; WO-A-98/39098; WO-A-98/39406; WO 9748787; WO 0029537; WO 0052124 y WO 0060045 para los complejos y precursores de moléculas orgánicas (ligandos). Un ejemplo de catalizador preferido es un complejo de metal de transición de ligando MeN4Py (N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano).

El ligando forma un complejo con uno o más metales de transición, en este último caso, por ejemplo, en forma de un complejo dinuclear. Los metales de transición adecuados incluyen, por ejemplo: manganeso en los estados de oxidación II-V, hierro II-V, cobre I-III, cobalto I-III, titanio II-IV, wolframio IV-VI, vanadio II-V y molibdeno II-VI.

Un ejemplo de un catalizador preferido es un ligando monómero o catalizador de metal de transición del mismo de un ligando que tiene la fórmula (I):



en la que cada R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, F, Cl, Br, hidroxilo, alquilo C₁-C₄-O-, -NH-CO-H, -NH-CO-alquilo C₁-C₄, -NH₂, -NH-alquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄;

R1 y R2 se seleccionan independientemente entre: alquilo C₁-C₄, arilo C₆-C₁₀, y un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición, en donde al menos uno de R1 y R2 es el grupo que contiene el heteroátomo;

ES 2 287 723 T3

R3 y R4 se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alquilo C₁-C₈-O-alquilo C₁-C₈, alquilo C₁-C₈-O-arilo C₆-C₁₀, arilo C₆-C₁₀, hidroxialquilo C₁-C₈ y -(CH₂)_nC(O)OR5 en donde R5 se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo C₁-C₄, n es de 0 a 4 y sus mezclas; y

5 X se selecciona entre C=O, -[C(R6)₂]_y- en donde y es de 0 a 3 y cada R6 se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidroxilo, alcoxi C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄.

El complejo de metal de transición es preferentemente de fórmula general (AI):



en la cual:

15 M representa un metal seleccionado entre Mn (II)-(III)-(IV)-(V), Cu (II)-(III), Fe (II)-(III)-(IV)-(V), Co (I)-(II)-(III), Ti (II)-(III)-(IV), V (II)-(III)-(IV)-(V), Mo (II)-(III)-(IV)-(V)-(VI) y W(IV)-(V)-(VI), preferentemente entre Fe (II)-(III)-(IV)-(V);

20 L representa el ligando, preferentemente N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano, o su análogo protonado o desprotonado;

X representa una especie de coordinación seleccionada entre cualquier anión mono-, bi- o tri-cargado y cualesquiera moléculas neutras capaces de coordinar el metal de una manera mono-, bi- o tri-dentada;

25 Y representa cualquier contraión no coordinado;

a representa un número entero de 1 a 10;

k representa un número entero de 1 a 10;

30 n representa cero o un número entero de 1 a 10;

m representa cero o un número entero de 1 a 20;

35 *Resto de materiales portadores e ingredinetes adyuvantes*

Estos son generalmente tensioactivos, mejoradores de la detergencia, agentes formadores de espuma, agentes anti-espumantes, disolventes y enzimas. El uso y las cantidades de estos componentes son tales que la composición blanqueadora rinde dependiendo de factores económicos y medioambientales y del uso de la composición blanqueadora.

45 El catalizador de blanqueo con aire puede ser usado en una composición detergente específicamente adecuada para fines de blanqueo de manchas, y esto constituye un segundo aspecto de la invención. En este sentido, la composición comprende un tensioactivo y, opcionalmente, otros ingredientes detergentes convencionales. La invención en su segundo aspecto proporciona una composición detergente enzimática que comprende 0,1-50% en peso, basado en la composición detergente total, de uno o más tensioactivos. Este sistema tensioactivo puede comprender a su vez 0-95% en peso de uno o más tensioactivos aniónicos y 5 a 100% en peso en uno o más tensioactivos no iónicos. El sistema tensioactivo puede contener adicionalmente compuestos detergentes anfóteros de iones híbridos, pero esto normalmente no es deseado debido a su coste relativamente elevado. La composición detergente enzimática según la invención será usada generalmente en forma de una dilución en agua de aproximadamente 0,05 a 2%.

55 En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema tensioactivo pueden ser escogidos entre los tensioactivos descritos en la publicación "Surface Active Agents" Vol. 1, de Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 por Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual "Mc Cutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicada por la empresa Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Raschenbuch", H. Stache, 2ª Edición, Carl Hauser Verlag, 1981.

60 Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que pueden ser usados incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquil-fenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno solo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil C₆-C₂₂-fenol-óxido de etileno, generalmente de 5 a 25 EO, es decir, 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula y los productos de condensación de alcoholes lineales o ramificados, primarios o secundarios, alifáticos de C₈-C₁₈ con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 EO.

65 Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden ser usados son habitualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos orgánicos y sulfonatos que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, en donde término alquilo es usado para incluir la parte alquílica de ra-

5 dicales acilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil-sulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes C₈-C₁₈ superiores producidos, por ejemplo, a partir de aceite de sebo o de coco, alquil C₉-C₂₀-benceno-sulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil secundario lineal C₁₀-C₁₅-benceno-sulfonatos de sodio; y alquil-gliceril-éter-sulfatos de sodio, especialmente los éteres de los
10 alcoholes superiores derivados de aceite de sebo o de coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquil C₁₁-C₁₅-benceno-sulfonatos de sodio y alquil-C₁₂-C₁₈-sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos como los descritos en el documento EP-A-328.177 (Unilever), que muestran resistencia a la desalación, los tensioactivos de alquil-poliglicósidos descritos en el documento EP-A-070.074 y alquil-monoglicósidos.

15 Los sistemas tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos como detergentes aniónicos y no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos indicados en el documento EP-A-346.995 (Unilever). Es especialmente preferido un sistema tensioactivo que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un alcohol primario C₁₆-C₁₈-sulfato junto con un alcohol primario C₁₂-C₁₅-etoxilado de 3-7 EO.

20 El detergente no iónico está presente preferentemente en cantidades mayores que 10%, por ejemplo, 25-90% en peso del sistema tensioactivo. Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes, por ejemplo, en cantidades en el intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 40% en peso del sistema tensioactivo.

25 Un experto en la técnica apreciará que pueden estar algunas especies ocasionales de peroxilo en la composición, no obstante, lo más preferido es que la composición blanqueadora de la presente invención tenga presente menos de 1%, preferentemente menos de 0,1%, lo más preferentemente menos de 0,01% de una especie de peroxilo. Estos grupos peroxilo ocasionales son predominantemente hidroperóxidos de alquilo formados mediante la autooxidación de los tensioactivos.

La composición detergente puede adoptar cualquier forma física adecuada como un polvo, composición granular, lámina para secador de tambor, pastillas, una pasta o un gel anhidro.

30 La composición puede contener enzimas adicionales como se expone en el documento WO 01/000768 A1 página 15, línea 25 a página 19, línea 29.

Pueden estar presentes también mejoradores de la detergencia, polímeros y otras enzimas como ingredientes opcionales, como se expone en el documento WO 0060045.

35 Pueden estar presentes también mejoradores de la detergencia adecuados como ingredientes opcionales, como se expone en el documento WO 0034427.

40 La composición de la presente invención puede ser usada para una limpieza de lavandería, limpieza de superficies duras (incluida la limpieza de baños, superficies de trabajo de cocinas, suelos, lavado de dispositivos mecánicos, etc.). Como es generalmente conocido en la técnica, las composiciones blanqueadoras son empleadas también en el tratamiento de aguas residuales, blanqueo de la pasta papelera durante la fabricación del papel, fabricación de cuero, inhibición de la transferencia de colorantes, tratamiento de alimentos, blanqueo del almidón, esterilización, blanqueantes en preparaciones para la higiene oral y/o desinfección de lentes de contacto.

45 En el contexto de la presente invención, el blanqueo debe ser entendido relacionado generalmente con la decoloración de manchas o de otros materiales unidos o asociados a un sustrato. Sin embargo, está previsto que la presente invención pueda ser aplicada cuando sea necesario a la supresión y/o neutralización mediante una reacción blanqueadora oxidativa de los malos olores u otros componentes no deseables unidos o asociados de algún otro modo a un sustrato. Además de ello, en el contexto de la presente invención, el blanqueo debe entenderse que está restringido a cualquier mecanismo o procedimiento blanqueador que no requiera la presencia de la luz o la activación por medio de la luz.
50

Formulación líquida

55 La presente invención tiene una utilidad particular para formulaciones líquidas ya que, en contraste con una mezcla sólida heterogénea, en una formulación líquida el contacto entre los componentes individuales es más íntimo, y, por tanto más susceptible a una degradación debida a la interacción de los componentes.

60 Hay muchas formulaciones líquidas comerciales para detergentes y acondicionadores del aclarado u otros productos líquidos que pueden ser mejorados confiriendo una capacidad blanqueadora a la formulación líquida. Como será evidente para un experto en la técnica, la presente invención es aplicable a formulaciones líquidas conocidas y formulaciones líquidas que vayan a ser desarrolladas.

65 El nivel del catalizador en una composición blanqueadora comercial es de 0,0001 a 0,6% p/p, preferentemente 0,001 a 0,15% p/p, lo más preferentemente 0,01 a 0,1% p/p. Se ha encontrado que el nivel de catalizador es óptimo entre 0,03 y 0,09% p/p en la composición blanqueadora comercial.

ES 2 287 723 T3

La presente invención se extiende a composiciones y formulaciones líquidas tanto isotrópicas como complejas, de las que sigue una breve exposición. Algunas formulaciones isotrópicas son denominadas líquidos de "micro-emulsión" que son transparentes y termodinámicamente estables en un intervalo de temperaturas especificado. La formulación de "microemulsión" puede ser de emulsiones de agua en aceite o aceite en agua. Algunas formulaciones líquidas son macroemulsiones que no son transparentes ni isotrópicas. Las emulsiones son consideradas meta-estables. Las composiciones transparentes concentradas que contienen componentes activos suavizantes de telas han sido descritas en los documentos WO 98/08924 y WO 98/4799, ambos de la empresa Procter & Gamble. Estas composiciones comprenden acondicionadores de telas biodegradables. Sin embargo, ambos describen composiciones que comprenden disolventes miscibles con agua que no forman micro-emulsiones de agua en aceite. Las composiciones acondicionadoras de telas transparentes han sido descritas también en el documento EP 730023 (Colgate Palmolive), WO 96/19552 (Colgate Palmolive), WO 96/33800 (Witco Co.), WO 97/03170 (Procter & Gamble), WO 97/03172 (Procter & Gamble), WO 97/03169 (Procter & Gamble), US 5492636 (Queso Int.) y US 5427697 (Procter & Gamble). Las formulaciones líquidas de la presente invención pueden contener, por ejemplo, compuestos monoetoxi-cuaternarios; AQAs y bis-AQAs; amidas catiónicas; ésteres catiónicos; compuestos amino/diamino-cuaternarios; glucamida; óxidos de aminas; polietilenimidias etoxiladas; polímeros mejoradores de los polímeros basados en aminas lineales, por ejemplo, bis-hexametilenotriamina; poliaminas, por ejemplo, polímeros de TRTA, TEPA o PEI.

El líquido puede ser obtenido en un sobre como se expone en el documento WO 02/068577.

Lo que sigue es un ejemplo de una composición blanqueadora líquida a la que puede ser añadida una sustancia orgánica que forme un complejo con un metal de transición para blanquear un sustrato con oxígeno atmosférico, junto con un antioxidante adicional si es necesario. La composición de perfume que se expone en el ejemplo siguiente comprende al menos 0,01% en peso de un perfume cetónico.

Ingrediente	% p
Tensioactivo no iónico	26,6
Monopropilenglicol	5,5
Mezcla previa de pigmentos	0,017
Glicerol	21,36
Monoetanolamina	7,56
Ácido graso oleico	13,10
Agua	hasta 100
Alquil-benceno-sulfonato lineal	20,1
Perfume	1,6
Enzima proteasa	1,0

Lo que sigue son ejemplos adicionales de formulaciones líquidas comerciales en las que puede ser incorporada la presente invención: Wisk[®] líquido USA, 1999, OMO[®] líquido NL, 1999, OMO-líquido[®] Brasil, 1999, y acondicionador para el aclarado (Robijn[®] - Holanda). A este respecto, el catalizador es añadido y el nivel de antioxidante es ajustado junto con la composición de perfume.

Lo que sigue es un ejemplo adicional de una formulación líquida comercial en la que puede ser incorporada la presente invención añadiendo el catalizador y el nivel apropiado de antioxidante y composición de perfume. La formulación líquida comercial tiene un pH de 7.

ES 2 287 723 T3

5	Citrato de sodio:	3,2%
	Propilenglicol:	4,75%
	Ácido LAS:	5,6%
	NI 25 9EO:	6,6%
10	LES (tensioactivo aniónico):	10,5%
	Bórax:	2,30%
	Sorbitol:	3,35%
15	Alcosperce 725:	0,30%
	Ácido graso de coco:	0,73%
20	Monoetanolamina:	0,20%
	Agente de contraste:	0,125%
	Savinasa/Lipex	
25	Perfume/colorante	

Lo más preferido es que cuando el catalizador está en una composición líquida, la composición líquida tiene un pH de 7 o menos, independientemente de si están presentes o no perfumes y/o antioxidantes.

Parte Experimental

El siguiente catalizador (componente de blanqueo) fue usado en los experimentos: dicloruro de 9,9-dihidroxi-2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-ilmetil)-3,7-diaza-biciclo[3.3.1]nonato-1,5-dicarboxilato de hierro (II), preparado como se describe por Heidi Borzel, Peter Comba, Kart S. Hagen, Yaroslav D. Lampeka, Achim Lienke, Gerald Linti, Michael Merz, Hans Pritzkow, Lyudmyla V. Tsymbal en *Inorganica Chimica Acta* 337 (2002) 407-419. El documento WO 0248301 proporciona detalles sintéticos de compuestos similares.

Las composiciones líquidas que contienen 0,06% p/p de componente de blanqueo y 0,03 a 0,6% p/p de componentes individuales de perfume son almacenadas en viales durante 14 días a 37°C en un armario.

Las actividades del componente de blanqueo fueron determinadas a 40°C en un tampón en NaH₂PO₄·H₂O que contenía H₂O₂, pH 7 y Acid Blue 45 (CAS n° 2861-02-1) como sustrato, usando el siguiente protocolo.

Se diluyeron muestras de 70 mg de líquido en 10,00 ml de agua MilliQ. Se añadieron 45 µl de esta solución a un ensayo de 230 µl que contenía H₂O₂ 20 mM, Acid Blue 45 75 µM y tampón NaH₂PO₄·H₂O 54 mM, pH 7.

Las soluciones se mezclaron y se pre-incubaron durante 1 minuto a 45°C. Los cambios de absorbancia a 600 nm fueron medidos durante 8 minutos a 40°C, usando un espectrofotómetro. Los cambios absolutos de la absorbancia fueron correlacionados con las actividades óptimas con muestras de calibración recientemente preparadas.

Las siguientes composiciones líquidas A y B fueron usadas para los experimentos de compatibilidad de perfumes en los que se completó hasta 100% con agua.

55 Composición líquida A:

- 6% de LAS
- 6% de sLES 3 EO
- 6% de componente no iónico 7 EO
- 0,016% de agente antibacteriano
- 65 3,35% de sorbitol
- 2,30% de bórax·10 H₂O

ES 2 287 723 T3

4,75% de monopropilenglicol

0,75% de NaOH

5 0,4% de enzima

pH 7

Composición líquida B:

10 6% LAS

6% sLES 3 EO

15 6% componente no iónico 7 EO

0,016% de agente antibacteriano

3,35% sorbitol

20 2,30% Bórax·10 H₂O

4,75% de monopropilenglicol

25 0,75% de NaOH

0,4% de enzima

pH 7.

30 TABLA 1

Influencia de 0,06% de componente de perfume y 0,05% de BHT sobre la estabilidad de 0,03% de componente de blanqueo en el líquido A después de 3 semanas de almacenamiento a 37°C

Componente de perfume (0,06%)	Actividad (%) con líquido A y sin BHT	Actividad (%) con líquido A + 0,05% de BHT
Sin componente de perfume	42	-
Pulegona	4	63
Esencia de Vertofix	13	64

50 TABLA 2

Influencia de 0,06% de componente de perfume y 0,05% de BHT sobre la estabilidad de 0,03% de componente de blanqueo en el líquido B después de 3 semanas de almacenamiento a 37°C

Componente de per- fume (0,06%)	Actividad (%) con líquido B y sin BHT	Actividad (%) con líquido B + 0,05% de BHT
Sin componente de perfume	45	-
Pulegona	3	72
Alfa-metilionona	28	66

ES 2 287 723 T3

TABLA 3

Influencia de 0,05% de BHT sobre la estabilidad de 0,06% de componente de perfume en líquido B después de 2 semanas de almacenamiento a 37°C

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Componente de perfume (0,06%)	Actividad con líquido B (%)	Actividad con líquido B + 0,03% de catalizador de blanqueo A y sin BHT	Actividad (%) con líquido B + 0,03% de catalizador de blanqueo A y 0,05% de BHT
Pulegona	82	50	88
Alfa-metilionona		64	74

REIVINDICACIONES

1. Una composición blanqueadora, que comprende:

5 (a) un catalizador de blanqueo con aire de metales de transición, conteniendo la composición blanqueadora menos de 1% p/p total de concentración de perácido o peróxido de hidrógeno o una fuente de los mismos;

10 (b) entre 0,001 y 3% p/p de una composición de perfume, comprendiendo dicha composición de perfume al menos 0,01% en peso de un perfume cetónico,

(c) un antioxidante en el intervalo de 0,0001 a 20% p/p, y

(d) el resto materiales portadores e ingredientes adyuvantes hasta 100% p/p de la composición blanqueadora total.

15 2. Una composición blanqueadora según la reivindicación 1, en la que el antioxidante se selecciona entre:

(i) un antioxidante fenólico, en donde el antioxidante fenólico está presente en el intervalo de 0,0001 a 3% en peso;

y

20 (ii) un antioxidante de amina, en donde el antioxidante amina está presente en el intervalo de 0,0001 a 20%.

3. Una composición blanqueadora según la reivindicación 2, en la que el antioxidante de amina es un amino-alcohol.

25 4. Una composición blanqueadora según la reivindicación 3, en la que el amino-alcohol se selecciona entre el grupo que consiste en: 2-amino-2-metil-1-propanol, trietanolamina, trimetanolamina, monoetanolamina, dietanolamina y metilparanilato.

30 5. Una composición blanqueadora según la reivindicación 2, en la que el antioxidante es un fenol con impedimento estérico.

35 6. Una composición blanqueadora según la reivindicación 5, en la que el antioxidante se selecciona entre el grupo que consiste en: 2,6-di-terc-butil-hidroxi-tolueno, α -tocoferol, etoxiquina, ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico y ácido lignosulfónico.

7. Una composición blanqueadora según la reivindicación 6, en la que el antioxidante es 2,6-di-terc-butil-hidroxi-tolueno.

40 8. Una composición blanqueadora según la reivindicación 1, en la que el antioxidante es ácido ascórbico.

9. Una composición blanqueadora según las reivindicaciones 5 a 8, en la que el antioxidante está presente en la composición blanqueadora en el intervalo de 0,001 a 2% en peso.

45 10. Una composición blanqueadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición blanqueadora es un líquido.

11. Una composición blanqueadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende entre 0,1 y 2% p/p de una composición de perfume.

50 12. Una composición blanqueadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición de perfume comprende al menos 0,1% en peso de un perfume cetónico.

13. Una composición blanqueadora según la reivindicación 12, en la que dicha composición de perfume comprende al menos 1,0% en peso de un perfume cetónico.

55 14. Una composición blanqueadora según la reivindicación 13, en la que la composición de perfume comprende al menos 5% en peso de un perfume cetónico.

60 15. Una composición blanqueadora según una cualquiera las reivindicaciones 1 a 9 y 11 a 14, en donde la composición blanqueadora es una composición blanqueadora sólida.

16. Una composición blanqueadora según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el perfume cetónico se selecciona entre el grupo que consiste en: pulegona, esencia de vertofix, veloutona, alfa-metilionona y damascenona.

65 17. Un método para blanquear una mancha de materia textil, que comprende las etapas de tratar un sustrato con la composición blanqueadora definida en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en un entorno acuoso, aclarar el sustrato y secar el sustrato.