



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 303 076**

(51) Int. Cl.:
C11D 3/40 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04739747 .6**
(86) Fecha de presentación : **08.06.2004**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1633844**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

(54) Título: **Composiciones de blanqueo azules y rojas.**

(30) Prioridad: **18.06.2003 GB 0314210**
03.11.2003 GB 0325615

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2008

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

(72) Inventor/es: **Batchelor, S. N. y**
Dixon, S.

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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 de blanqueo azules y rojas.

Campo de la invención

La presente invención se refiere al foto-blanqueado de productos, en particular blanqueado de ropa sucia.

Antecedentes de la invención

En un tratamiento de blanqueo convencional, un sustrato tal como una tela u otro tejido para lavar se somete a peróxido de hidrógeno, o a sustancias que pueden generar radicales hidroperoxilo, tales como peróxidos inorgánicos u orgánicos.

Un enfoque preferido para generar radicales blanqueantes hidroperoxilo es el uso de peróxidos inorgánicos acoplados con compuestos precursores orgánicos. Estos sistemas se emplean para muchos detergentes en polvo comerciales. Por ejemplo, diversos sistemas europeos se basan en tetraacetil etilendiamina (TAED) como precursor orgánico acoplado con perborato sódico o percarbonato sódico, mientras que en Estados Unidos los productos blanqueantes para lavado se basan típicamente en nonanoiloxibencenosulfonato sódico (SNOBS) como precursor orgánico acoplado con perborato sódico. Como alternativa, o adicionalmente, pueden activarse sistemas de peróxido de hidrógeno y peroxi por catalizadores blanqueantes, tales como por complejos de hierro y el ligando N4Py (es decir *N,N*-bis(piridin-2-il-metil)-bis(piridin-2-il)metilamina) descrito en el documento WO95/34628.

Otro enfoque para el blanqueo es el que usa foto-iniciadores radicales, que generalmente son compuestos químicos orgánicos que al absorber luz, particularmente luz UV, forman radicales reactivos. Se usan ampliamente para iniciar la polimerización de alquenos y de este modo revestimientos de curado. También pueden usarse como agentes fotoblanqueantes como se analiza en el documento WO 01/07549 A (GB 9917451). Los fotoiniciadores radicales, en general, se analizan por H.F. Gruber en Prog. Polym. Sci. Vol 17, 953-1044.

El documento US 4.668.418 describe composiciones de blanqueo fotoactivables que comprenden un colorante xanteno y una amina terciaria cíclica.

Sumario de la invención

Se ha descubierto que el tratamiento de un tejido manchado con una composición de blanqueo que comprende un colorante rojo foto-reactivo que tiene una λ_{max} en el visible en el intervalo de 500 a 550 nm junto con un colorante azul que tiene una λ_{max} en el visible en el intervalo de 580 a 640 nm produce un tejido blanqueado con blancura potenciada. La actividad blanqueante es particularmente buena frente a manchas tipo catecol, manchas tipo compuestos polifenólicos y manchas tipo compuestos aromáticos hidroxilados policíclicos.

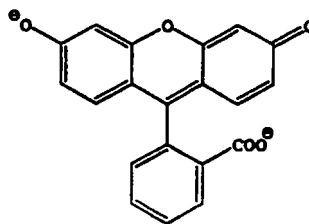
Estas manchas tipo catecol, manchas tipo compuestos polifenólicos y manchas tipo compuestos aromáticos hidroxilados policíclicos son el resultado de los cromóforos encontrados en el té, café, mora, arándano azul, grosella negra, vino tinto, banana y similares. Estas manchas son características y distintas de las manchas tipo alimento oleoso tales como manchas de aceite de tomate, manchas de aceite de curry, manchas de mango, manchas derivadas de bija, manchas derivadas de pimentón, y manchas derivadas de sebo etc.

La presente invención proporciona una composición de blanqueo que comprende: a) del 0,0001 al 0,1% p/p de un colorante rojo foto-reactivo que tiene un pico en el visible en el intervalo de 500 a 550 nm; b) del 0,0001% p/p al 0,1% p/p de un colorante azul de λ_{max} 580-640 nm; c) del 0 al 40% p/p de otras especies de blanqueo; y, d) vehículos de equilibrio e ingredientes accesorios hasta el 100% p/p de la composición de blanqueo total.

Lo más preferido es que después de la adición de una dosis unitaria de la composición de blanqueo a un entorno acuoso se proporcione un licor de lavado que tenga un pH en el intervalo de 8 a 11.

La composición de blanqueo puede usarse por sí sola o en conjunto con otras especies de blanqueo. Se prefiere que las otras especies de blanqueo, si se usan, tengan diferentes perfiles de blanqueo a la composición blanqueante de solamente colorante rojo foto-reactivo. El perfil de blanqueo de manchas de foto-blanqueantes conocidos tales como fotoiniciadores radicales, es generalmente el de manchas tipo carotenoide, por ejemplo manchas de tomate que es similar al perfil de blanqueo de catalizadores de blanqueo "con aire".

De los colorantes rojos foto-reactivos los colorantes tipo xanteno son preferidos, particularmente basados en la estructura:



en la que el colorante puede sustituirse por halógenos y otros elementos/grupos. Son ejemplos particularmente preferidos Rojo alimentario 14 y Rosa bengalí, Floxina B, Eosina Y. El hecho de que estos colorantes sean brillantemente rojos hace su aplicación en blanqueado textil inusual porque se esperaría que su uso produjera tejidos decolorados en lugar de tejidos blanqueados. Cuando se usa Rojo alimentario 14 solamente como la especie de blanqueado, el consumidor se asegura en el contexto del lavado de que el blanqueante usado es suave a causa del hecho de que es un aditivo alimentario aceptable. Los colorantes alimentarios se usan para potenciar el aspecto visual de muchos alimentos. Como los seres humanos los consumen, experimentan un riguroso ensayo y examen para asegurar que no representan riesgo para la salud.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de foto-blanqueado de un tejido.

La luz usada para el foto-blanqueado puede ser la luz solar, luz fluorescente o la de una bombilla normal.

El foto-blanqueado aún es eficaz cuando la concentración del colorante rojo foto-reactivo sobre el tejido/tela es tan bajo que es apenas perceptible al ojo humano. Se prefiere que el colorante pierda foto-intensidad rápidamente con irradiación de luz.

La presente invención puede aplicarse localmente, los medios de pretratamiento adecuados para aplicación incluyen pulverizadores, bolígrafos, dispositivos de bola en rodillo, barras, bastones aplicadores sólidos blandos.

Una dosis unitaria como se usa en este documento es una cantidad particular de la composición de blanqueado usada para un tipo de lavado. La dosis unitaria puede estar en forma de un volumen definido de polvo, gránulos o comprimido.

Descripción detallada de la invención

Un colorante foto-reactivo es uno que al exponerse a la luz en el intervalo de longitud de onda de 300-700 nm, más preferiblemente de 400 a 700 nm, experimenta un proceso fotoquímico para producir una especie reactiva/excitada que es capaz de blanquear material manchado coloreado, tal como manchas de té. La foto-reacción tiene que poder suceder en minutos a horas en condiciones de iluminación normal (40-400 W m⁻² en el intervalo de 400 a 700 nm).

Un colorante rojo foto-reactivo es uno que tiene una λ_{max} en el visible en el intervalo de 500 a 550 nm, por ejemplo, Rojo alimentario 14, Rosa bengalí, Floxina B, y Eosina Y.

Un colorante azul es uno que tiene una λ_{max} en el visible en el intervalo de 580 a 640 nm y pueden ser colorantes azules directos o ácidos tales como los enumerados por la Society of Dyers and Colourists y la American Association of Textile Chemists and Colorists (véase <http://www.colour-index.org>). Los colorantes directos y ácidos pueden seleccionarse entre colorantes azo, bis-azo, antraquinona, triarilmetano. Los colorantes preferidos son claramente aquellos que se depositan sobre el algodón. Los colorantes directos y ácidos preferidos son aquellos que se depositan sobre el algodón pero no se acumulan sobre el algodón después de múltiples lavados, ejemplos de colorantes que no se acumulan son negro ácido 1, azul ácido 29, azul ácido 113, y negro ácido 24. Son particularmente preferidos colorantes que se depositan sobre el algodón pero que no se depositan sobre nylon, tales como negro ácido 1 y azul ácido 29. El colorante azul también sirve para enmascarar cualquier color rojo residual, proporcionando la combinación de rojo y azul un color violeta que potencia la blancura de la tela.

El colorante rojo foto-reactivo preferido es Rojo alimentario 14 (Eritrosina B) (E127; número CI 45430) (CAS 16423-68-0) que es un coloreado alimentario rojo ampliamente usado, véase Hunger K.

Colorantes industriales: Chemistry Properties And Applications. Wiley-VCH, Heidelberg 2003.

La concentración del colorante rojo foto-reactivo en un licor de lavado es de 5 ppb a 1000 ppm, preferiblemente de 10 ppb a 100 ppm, más preferiblemente de 50 ppb a 5 ppm, y más preferiblemente de 100 ppb a 1 ppm. También puede usarse una misma concentración para un tratamiento de manchas de un tinte o de una formulación líquida comercial. Una concentración adecuada en un detergente en polvo sería del 0,0001% p/p al 0,1% p/p, más preferiblemente es del 0,001% p/p al 0,01% p/p.

ES 2 303 076 T3

Un colorante en el contexto de la presente invención se describe como un compuesto orgánico con un máximo de absorción óptica en el intervalo de longitud de onda visible de 400-700 nm, de modo que el coeficiente de extinción en el máximo en el visible sea mayor de 5000 mol/l/cm, más preferiblemente mayor de 10000 mol/l/cm.

5 El uso de un colorante azul para dar tonalidad se describe en la solicitud GB 0314211.4 presentada el 18/6/2003 publicada como el documento WO 2005/003276 A. De este modo, el amarilleado de los blancos puede reducirse y darse un matiz azul estéticamente agradable al licor de lavado. Se prefiere que el colorante rojo:colorante azul esté en la proporción 9:1 a 1:9.

10 La concentración del colorante azul en un licor de lavado es de 5 ppb a 1000 ppm, preferiblemente de 10 ppb a 100 ppm, más preferiblemente de 50 ppb a 5 ppm, y más preferiblemente de 100 ppb a 1 ppm. También puede usarse una misma concentración para un tratamiento de manchas de un tinte o de una formulación líquida comercial. Una concentración adecuada en un detergente en polvo sería del 0,0001% p/p al 0,1% p/p, más preferiblemente es del 0,001% p/p al 0,01% p/p.

15 De los colorantes azules se prefieren colorantes sustantivos para algodón sobre los colorantes no sustantivos para algodón. A este respecto, un colorante sustantivo para algodón se define como en la solicitud GB 0314211.4 publicada como el documento WO 2005/00 32 76 A.

20 *Otras Especies de Blanqueado*

La composición de blanqueado también puede contener otros componentes de blanqueado, por ejemplo otros foto-blanqueantes, un catalizador metálico de transición que esté presente en una composición de blanqueado que esté sustancialmente desprovista de especies peroxilo, y sistemas de blanqueado de peroxilo. Un ejemplo de un foto-blanqueante adicional preferido es la vitamina K3.

El uso de catalizadores de blanqueado para la retirada de manchas se ha desarrollado en los últimos años y puede usarse en la presente invención. Se encuentran ejemplos de catalizadores metálicos de transición que pueden usarse, por ejemplo, en: los documentos WO0060045, WO0248310, WO0029537 y WO0012667. Los catalizadores pueden
30 usarse para catalizar el blanqueado con peroxilo o "con aire" como se describe en el documento WO0248301. El catalizador puede, como alternativa, proporcionarse como el ligando libre que forma un complejo *in situ*.

La composición de blanqueado cuando se usa como una composición de blanqueado "con aire" está sustancialmente desprovista de un blanqueante de peroxígeno o un sistema de blanqueado basado en peroxi o que genera peroxilo. Se cree que los hidroperóxidos espontáneos en una mancha oleosa sirven para blanquear la mancha junto con el catalizador.

La expresión "sustancialmente desprovisto de un blanqueante de peroxígeno o un sistema blanqueante basado en peroxi o que genera peroxilo" debe entenderse dentro del entorno de la invención. Se prefiere que la composición tenga un contenido de especies de peroxilo lo más bajo posible. Se prefiere que la formulación de blanqueado contenga menos del 1% p/p de concentración total de perácido o peróxido de hidrógeno o fuente de los mismos, preferiblemente la formulación de blanqueado contiene menos del 0,3% p/p de concentración total de perácido o peróxido de hidrógeno o fuente de los mismos, más preferiblemente la composición de blanqueado está desprovista de perácido o peróxido de hidrógeno o fuente de los mismos.

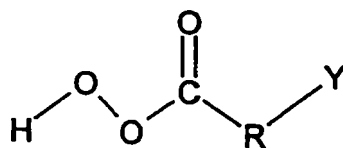
45 En contraste con el blanqueado con aire se requiere una especie de peroxilo. La especie de blanqueado peroxi puede ser un compuesto, que sea capaz de producir peróxido de hidrógeno en solución acuosa. En la técnica se conocen bien fuentes de peróxido de hidrógeno. Incluyen los peróxidos de metal alcalino, peróxidos orgánicos tales como peróxido de urea, y persales inorgánicas, tales como los perboratos, percarbonatos, perfosfatos, persilicatos y persulfatos de metales alcalinos. También pueden ser adecuadas mezclas de dos o más de dichos compuestos.

Son particularmente preferidos perborato sódico tetrahidrato y, especialmente, perborato sódico monohidrato. El perborato sódico monohidrato se prefiere a causa de su elevado contenido de oxígeno activo. El percarbonato sódico también puede preferirse por razones medioambientales. La cantidad del mismo en la composición de la invención habitualmente estará en el intervalo de aproximadamente el 1-35% en peso, preferiblemente del 5-25% en peso. Un especialista en la técnica apreciará que estas cantidades pueden reducirse en presencia de un precursor blanqueante, por ejemplo, *N,N,N',N'*-tetraacetil etilendiamina (TAED).

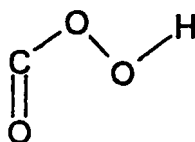
Otro sistema que genera peróxido de hidrógeno adecuado es una combinación de una alcohol C1-C4 oxidasa y
60 un alcohol C1-C4, especialmente una combinación de metanol oxidasa (MOX) y etanol. Dichas combinaciones se describen en la Solicitud Internacional PCT/EP 94/03003 (Unilever), número de publicación WO95/07972 A.

Los peróxidos de alquilhidroxi son otra clase de compuestos de blanqueado de peroxi. Los ejemplos de estos materiales incluyen hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de *t*-butilo.

65 También pueden ser adecuados peroxiácidos orgánicos como el compuesto de blanqueado de peroxi. Dichos materiales normalmente tienen la fórmula general:



en la que R es un grupo alquileo o alquileo sustituido que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, que tiene opcionalmente un enlace amida interno; o un grupo fenileno o fenileno sustituido; e Y es hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, un grupo imido aromático o no aromático, un grupo COOH o



o un grupo amonio cuaternario.

Los ácidos monoperoxi típicos útiles en este documento incluyen, por ejemplo:

(i) ácido peroxibenzoico y ácidos peroxibenzoicos sustituidos en el anillo, por ejemplo ácido peroxi-alfa-naftoico;

(ii) monoperoxiácidos alifáticos, alifáticos sustituidos y arilalquilo, por ejemplo, ácido peroxiláurico, ácido peroxiestearico y ácido *N,N*-ftaloilaminoperoxi caproico (PAP); y

(iii) ácido 6-octilamino-6-oxo-peroxihexanoico.

Los diperoxiácidos típicos útiles en este documento incluyen, por ejemplo:

(iv) ácido 1,12-diperoxidodecanodioico (DPDA);

(v) ácido 1,9-diperoxiazelaico;

(vi) ácido diperoxibrasílico; ácido diperoxisebásico y ácido diperoxiisoftálico;

(vii) ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-diótico; y

(viii) ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

También son adecuados compuestos de peroxiácido inorgánico, tales como, por ejemplo, monopersulfato potásico (MPS). Si se usan peroxiácidos orgánicos o inorgánicos como el compuesto de peroxígeno, la cantidad del mismo estará normalmente dentro del intervalo de aproximadamente el 2-10% en peso, preferiblemente del 4-8% en peso.

Se conocen y se describen ampliamente precursores de blanqueantes de peroxiácido en la bibliografía, tal como en las Patentes Británicas 836988; 864.798; 907.356; 1.003.310 y 1.519.351; la Patente Alemana 3.337.921; el documento EP-A-0185522; el documento EP-A-0174132; el documento EP-A-0120591; y las Patentes de Estados Unidos N° 1.246.339; 3.332.882; 4.128.494; 4.412.934 y 4.675.393.

Otra clase útil de precursores blanqueantes de peroxiácido es la de precursores catiónicos, es decir, precursores de peroxiácido sustituido con amonio cuaternario como se describe en las Patentes de Estados Unidos N° 4.751.015 y 4.397.757, en el documento EP-A0284292 y el documento EP-A-331.229. Ejemplos de precursores blanqueantes de peroxiácido de esta clase son:

cloruro de carbonato de 2-(*N,N,N*-trimetil amonio) etil sodio-4-sulfofenilo (SPCC);

cloruro de *N*-octil-*N,N*-dimetil-*N*10-carbofenoxi decil amonio (ODC);

carboxilato de 3-(*N,N,N*-trimetil amonio) propil sodio-4-sulfofenilo; y

sulfonato de *N,N,N*-trimetil amonio toluiloxi benceno.

Una clase especial de precursores blanqueantes está formada por los nitrilos catiónicos descritos en el documento EP-A-303.520 y en las Memorias Descriptivas de la Patentes Europeas N° 458.396 y 464.880.

Puede usarse uno cualquiera de estos precursores blanqueantes de peroxiácido en la presente invención, aunque algunos pueden ser más preferidos que otros.

ES 2 303 076 T3

De las clases anteriores de precursores blanqueantes, las clases preferidas son los ésteres, incluyendo sulfonatos de acil fenol y sulfonatos de acil alquil fenol; las acil-amidas; y las precursores de peroxiácido sustituido con amonio cuaternario incluyendo los nitrilos catiónicos.

Ejemplos de dichos precursores blanqueantes de peroxiácido o activadores preferidos son 4-benzoiloxi benceno sulfonato sódico (SBOBS); *N,N,N',N'*-tetraacetil etilendiamina (TAED); 1-metil-2-benzoiloxi benceno-4-sulfonato sódico; 4-metil-3-benzoiloxi benzoato sódico; SPCC; sulfonato de trimetil amonio toluiloxi-benceno; nonanoiloxi-benceno sulfonato sódico (SNOBS); 3,5,5-trimetil hexanoiloxibenceno sulfonato sódico (STHOBS); y los nitrilos catiónicos sustituidos.

Otras clases de precursores blanqueantes para su uso con la presente invención se encuentran en el documento WO0015750, por ejemplo sulfonato de 6-(nonanamidocaproil)oxibenceno.

Los precursores pueden usarse en una cantidad de hasta el 12%, preferiblemente del 2-10% en peso, de la composición.

Vehículos de Equilibrio e Ingredientes Accesorios

A continuación se proporcionan ejemplos de vehículos de equilibrio e ingredientes accesorios adecuados.

Generalmente estos son tensioactivos, coadyuvantes, agentes espumantes, agentes anti-espumantes, disolventes, y enzimas. El uso y cantidades de estos componentes son tales que la composición de blanqueado funciona dependiendo de factores económicos, medioambientales y el uso de la composición de blanqueado. Se prefiere que la composición de blanqueado comprenda del 5 al 40% p/p de un tensioactivo que tiene un HLB mayor de 15.

Hasta cierto punto, la composición comprende un tensioactivo y opcionalmente otros ingredientes detergentes convencionales. La invención en su segundo aspecto proporciona una composición detergente enzimática que comprende del 0,1 - 50% en peso, en base a la composición detergente total, de uno o más tensioactivos. Este sistema tensioactivo puede, a su vez, comprender del 0 - 95% en peso de uno o más tensioactivos aniónicos y del 5 al 100% en peso de uno o más tensioactivos no iónicos. El sistema tensioactivo puede contener adicionalmente compuestos detergentes anfotéricos o zwitteriónicos, pero esto normalmente no se desea debido a su coste relativamente elevado. La composición detergente enzimática de acuerdo con la invención generalmente se usará como una dilución en agua de aproximadamente el 0,05 al 2%.

En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema tensioactivo pueden elegirse entre los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents" Vol. 1, por Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 por Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicado por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª Edn., Carl Hauser Verlag, 1981. Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que pueden usarse 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 alquilfenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno solo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil C_6 - C_{22} fenol-óxido de etileno, generalmente de 5 a 25 EO, es decir, de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes lineales o ramificados primarios o secundarios C_8 - C_{18} alifáticos con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 EO.

Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son habitualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la parte alquilo de radicales acilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados con alquil sulfatos sódicos y potásicos, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes C_8 - C_{18} superiores, producidos, por ejemplo, a partir de sebo o aceite de coco, alquil C_9 - C_{20} benceno sulfonatos sódicos y potásicos, particularmente alquil C_{10} - C_{15} benceno sulfonatos secundarios lineales sódicos; y alquil gliceril éter sulfatos sódicos, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados de sebo o aceite de coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquil C_{11} - C_{15} benceno sulfonatos sódicos y alquil C_{12} - C_{18} sulfatos sódicos. También son aplicables tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia al desalado, los tensioactivos de poliglicósido de alquilo descritos en el documento EP-A-070 074, y monoglicósidos de alquilo.

Los sistemas tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos detergentes aniónicos con 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 el sistema tensioactivo que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario C_{16} - C_{18} junto con un etoxilato de alcohol primario C_{12} - C_{15} de 3-7 EO.

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

ES 2 303 076 T3

La composición puede contener enzimas adicionales como se encuentra en el documento WO 01/00768 A1 página 15, línea 25 hasta la página 19, línea 29.

También pueden estar presentes coadyuvantes, polímeros y otras enzimas como ingredientes opcionales como se encuentra en el documento WO0060045.

También pueden estar presentes coadyuvantes de detergencia adecuados como ingredientes opcionales como se encuentra en el documento WO0034427.

La composición de la presente invención puede usarse para limpieza de ropa sucia, limpieza de superficies duras (incluyendo limpieza de inodoros, superficies de trabajo en cocinas, suelos, lavado de utensilios mecánicos etc.). Como se sabe en líneas generales en la técnica, las composiciones de blanqueado también se emplean en tratamiento de aguas residuales, blanqueo de pulpa durante la fabricación del papel, fabricación de cuero, inhibición de transferencia de tintes, procesamiento de alimentos, almidonado, esterilización, blanqueado en preparaciones de higiene oral y/o desinfección de lentes de contacto.

En el contexto de la presente invención, el blanqueado debe entenderse relacionado generalmente a la decoloración de manchas o de otros materiales unidos o asociados con un sustrato. Sin embargo, se prevé que la presente invención puede aplicarse cuando un requisito sea la retirada y/o neutralización por una reacción blanqueante oxidante de componentes malolientes u otros componentes indeseables unidos o asociados de otro modo con un sustrato.

Ejemplos

Ejemplo de Referencia 1

Se creó una solución madre de 1,5 g/l de un detergente en polvo base. El detergente en polvo contenía NaLAS al 18%, sales al 73% (silicato, tripolifosfato sódico, sulfato, carbonato), ingredientes minoritarios al 3% incluyendo perborato, agente fluorescente y enzimas, impurezas restantes y agua. La solución se dividió en 4 alícuotas de 200 ml. A cada una se añadieron diversas cantidades del rojo alimentario 14, y después 2 telas de ensayo BC1 y 4 telas de algodón blanco. Todas las telas eran del mismo tamaño y peso, el peso total de la tela añadida era de 5 g. BC1 es una tela de ensayo manchada convencional usada en evaluación de ropa sucia y es un control de mancha de té modelo. Las telas BC1 pueden adquirirse de, por ejemplo, el centro para materiales de ensayo, Vlaardingen, NL.

Las telas después se agitaron en solución durante 20 min., se retiraron, se aclararon y las 2 telas BC1 y 2 de las telas blancas se irradiaron en un medidor de desgaste (WOM) durante 30 minutos. Un WOM produce luz solar artificial y se ajustó para dar 385 W/m² en el intervalo UV-visible. Las otras 2 telas blancas restantes se secaron en la oscuridad en una secadora de centrifugado.

Después de estos procedimientos se midió el color de las telas usando un espectrómetro de reflectancia y se expresó como el ΔE relativo a la tela blanca limpia lavada. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

[Rojo ácido 51] g/l	BC1	Blanco - irradiado	Blanco - oscuro
0	19,1	1,9	-
0,001	17,5	1,2	2,1
0,002	16,4	0,9	4,2

Se observa un claro foto-blanqueado de la mancha BC1. Se transfiere una pequeña cantidad de coloración roja a la tela blanca. Esta coloración roja se retira por exposición a la luz solar.

Ejemplo de Referencia 2

Se creó una solución madre de tensioactivo SDS a 1 g/l en agua. La solución se dividió en dos y las dos mitades se tamponaron a pH 10 y pH 8 respectivamente usando sales convencionales (tampón HydrionTM, adquirido de Sigma-Aldrich). La solución se usó para lavar manchas BC1 del siguiente modo. Una pieza de 3,7 g de tela de algodón manchada BC1 más una pieza de 0,7 g de tela de algodón tejida blanca limpia se agitaron en 100 ml de solución de lavado durante 20 min., se aclararon dos veces, después la tela BC1 se irradió en un WOM durante treinta minutos. Después se midió el ΔE de las telas relativo a un patrón limpio. Las telas después se irradiaron durante 30 minutos adicionales y se volvieron a medir.

El experimento se repitió usando solución de lavado que contenía diferentes cantidades de Rojo alimentario 14. La densidad óptica (5 cm) de las soluciones de lavado se midió a la λ (max) del colorante (527 nm).

ES 2 303 076 T3

Todas las telas blancas se secaron por centrifugación en la oscuridad y la captación de colorante rojo se midió midiendo el ΔE de las telas relativo a un patrón no teñido limpio.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

TABLA

ppm de colorante en solución	pH	Densidad óptica	ΔE (BC1) ¹ 30 min.	ΔE (BC1) ¹ 60 min.	ΔE (tela blanca) ²
0	8	0	17,3	16,9	0,5
0,1	8	0,08	16,0	15,7	1,1
0,3	8	0,16	14,8	14,4	2,3
0,8	8	0,36	14,2	13,7	4,7
3,8	8	1,78	10,6	9,9	14,6
0	10	0,0	17,2	16,8	0,5
0,1	10	0,09	15,8	15,4	0,9
0,3	10	0,14	15,0	14,6	1,9
0,8	10	0,36	12,1	11,7	4,1
3,8	10	1,71	9,4	8,8	13,8
¹ promedio de 4 mediciones independientes					
² promedio de 2 mediciones independientes					

El fotoblanqueado de la mancha BC1 se observó de toda la solución que contenía rojo alimentario 14. Notablemente esto sucede incluso a niveles extremadamente bajos del colorante, 0,1 ppm, a este nivel el colorante es apenas visible en solución y no podía discernirse color rojo a simple vista sobre la tela blanca. Sin embargo, la tela BC1 estaba visiblemente blanqueada. El color rojo sobre la tela blanca se retiró simplemente dejándola a la luz natural.

Ejemplo de Referencia 3

Se crearon manchas sobre algodón tejido blanco por: colocando 1 gota de (a) una solución saturada de cúrcuma en aceite de soja o (b) colocando 2 gotas de aceite de palma brasileña.

Tres de cada uno de los tipos de manchas (a), (b), manchas BC1 y cuatro piezas de lastre blanco limpias (peso total = 11,4 g) se lavaron a 40°C durante 20 minutos en 200 ml de agua que contenía 7 g/l de detergente en polvo Persil Colour™. Persil Colour™ contiene menos del 5% de jabón. Policarboxilato y fosfonato, del 5 al 15% de tensioactivos aniónicos y no iónicos, del 15-30% de zeolita y también contiene enzimas. Después del lavado las telas se aclararon una vez en agua, una vez en solución ácida, y finalmente una vez más en agua. Después se irradiaron todas en un WOM durante 36 minutos. Las manchas residuales y con relación a la tela blanca limpia se midieron usando un reflectómetro y se expresaron como el valor ΔE . La decoloración del lastre blanco debido a la transferencia de materia de mancha coloreada en el lavado se midió de un modo análogo.

El experimento se repitió pero con lo siguiente, añadido a la solución de lavado:

(a) 1 ppm de rojo alimentario 14

(b) 10 ppm de vitamina K3 (un foto-iniciador radical que blanquea manchas carotenoides)

(c) 1 ppm de rojo alimentario 14 más 10 ppm de vitamina K3

ES 2 303 076 T3

Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

TABLA

	ΔE			
	BC1	Cúrcuma	Aceite de palma	Algodón blanco
Control	16,8	22,5	23,9	2,9
(a)	15,5	22,4	22,8	2,2
(b)	16,6	20,7	8,0	2,5
(c)	15,0	19,3	7,6	1,5

La combinación del Rojo alimentario 14 con la vitamina K3 da buenos efectos blanqueantes globales.

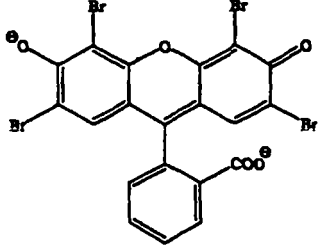
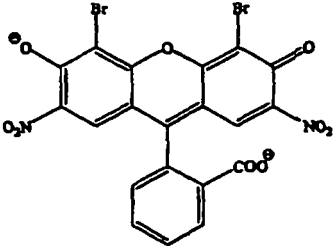
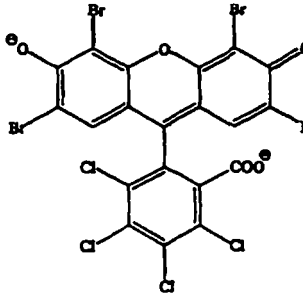
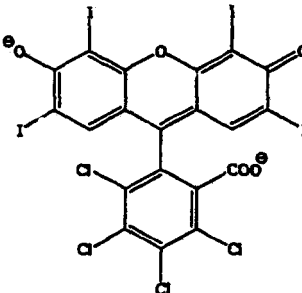
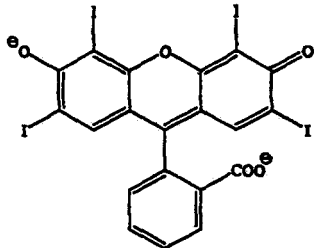
Ejemplo de Referencia 4

Una pieza de 3,7 g de tela de algodón manchada BC1 se lavó en 80 ml de una solución tamponada a pH = 10 de 0,2 g/l de SDS. El lavado constaba de una agitación de 15 minutos seguida de aclarado. La tela después se irradió en un WOM durante 30 minutos y la mancha residual se midió como el ΔE relativo al algodón blanco limpio. El experimento también se realizó con licores de lavado que contenían diversos colorantes tipo xanteno. El % de deposición de los colorantes sobre la tela se obtuvo midiendo el espectro UV-VI de los licores de lavado antes y después del lavado. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

TABLA

Tinte	Cantidad de colorante	BC1 ΔE^1	% de deposición
Control	-	17,7	-
Eosina B	2,2 ppm	18,1	35
Eosina Y	2,2 ppm	12,9	52
Floxina B	2,1 ppm	14,0	9
Rosa bengalí	2,2 ppm	10,8	19
Rojo alimentario 14	2,2 ppm	10,9	44
¹ promedio de 4 mediciones independientes			

A partir de los resultados, el Rojo alimentario 14 y el Rosa bengalí proporcionan blanqueado superior.

Nombre	Estructura Aniónica del Colorante
Eosina B	
Eosina Y	
Floxina B	
Rosa bengalí	
Rojo alimentario 14	

Ejemplo 5

Se creó una solución madre de 1,5 g/l de un detergente en polvo base en agua. El detergente en polvo contenía NaLAS al 18%, sales al 73% (silicato, tri-poli-fosfato sódico, sulfato, carbonato), ingredientes minoritarios al 3% incluyendo perborato, agente fluorescente y enzimas, impurezas restantes y agua. La solución se dividió en alícuotas de 60 ml y diversas combinaciones de colorante rojo alimentario 14 con azul ácido 29 añadidas a éstas en la cantidad indicada en la tabla de resultados. Se colocó 1 pieza de tela de algodón tejida no fluorescente, no mercerizada, blan-

ES 2 303 076 T3

queada (de Phoenic Calico) que pesaba 1,3 g en la solución a temperatura ambiente (20°C). Esta tela representa un algodón ligeramente amarillo. La tela se dejó impregnar durante 45 minutos, después se agitó la solución durante 10 min., se aclaró y se secó en la oscuridad. Después de los lavados se midió la blancura Ganz de la tela (véase "Assessment of Whiteness and Tint of Fluorescent Substrates with Good Interinstrument Correlation" Colour Research and Application 19, 1994). Un valor mayor de Ganz está asociado con tela más blanca. Los resultados son el promedio de 2 experimentos.

TABLA

Rojo Alimentario 14/ppm	Azul Ácido 29/ppm	Ganz
0	0	147*
0,18	0	150*
0,135	0,058	150
0,09	0,117	158
0,045	0,175	162
0	0,233	170
0,09	0	146*
0,067	0,029	152
0,045	0,058	156
0,022	0,087	160
0	0,117	163*
*ejemplos comparativos		

La mezcla de rojo alimentario 14 con los colorantes azules da un aumento en la blancura de la tela. El colorante negro ácido 1 dio resultados similares.

Ejemplo 6

Se repitió el experimento del ejemplo 5. Excepto que en esta ocasión se lavó una pieza de 3,7 g de tela de algodón manchada BC1 en 60 ml de solución que contenía diversas cantidades de rojo alimentario 14 y azul ácido 29. El lavado constaba de 30 minutos de agitación. Después de los aclarados las telas se irradiaron en un WOM durante 30 minutos y la mancha residual se midió como el ΔE relativo a tela blanca limpia. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

TABLA

Rojo alimentario 14/ppm	Azul ácido 29/ppm	BC1 ΔE^1
0	0	16,9*
0,18	0	16,2*
0,135	0,058	16,1
0,09	0,117	16,4
0,045	0,175	16,7
*ejemplos comparativos		
¹ promedio de 4 mediciones independientes.		

Por tanto, la mezcla de colorantes da efectos foto-blanqueantes y beneficios de tonalidad (ejemplo 5).

ES 2 303 076 T3

Ejemplo de Referencia 7

Se creó una solución de 0,2 g/l de tensioactivo SDS en tapón de pH = 10 (Hydrion™). La solución se dividió en 2 y se añadió Rosa bengalí a una mitad de modo que su densidad óptica a la absorción máxima del colorante en el visible fuera 0,81 (5 cm). Se creó una solución similar para Rojo alimentario 14 pero con una densidad óptica mayor, de 0,93. La solución de Rojo alimentario 14 en iluminación al aire libre fue mucho más pálida a simple vista que la de Rosa bengalí. Esto se confirmó por 12 adultos independientes con edades en el intervalo de 25-60 años. Todo indicaba que la solución de Rosa bengalí tenía un color más intenso, a pesar del hecho de que tenía una densidad óptica inferior. Esto muestra claramente la ventaja de ser capaz de dosificar Rojo alimentario 14 a un nivel mayor sin sobre-coloración del licor.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de blanqueado que comprende:

5 a) del 0,0001 al 0,1% p/p de un colorante rojo foto-reactivo que tiene un pico en el visible en el intervalo de 500 a 550 nm;

b) del 0,0001% p/p al 0,1% p/p de un colorante azul de $\lambda_{\max}$ a 580-640 nm;

10 c) del 0 al 40% p/p de otras especies de blanqueado; y,

d) vehículos de equilibrio e ingredientes accesorios hasta el 100% p/p de la composición de blanqueado total.

15 2. Una composición de blanqueado de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el colorante rojo foto-reactivo es un colorante de xanteno.

3. Una composición de blanqueado de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el colorante rojo foto-reactivo se selecciona entre el grupo que consiste en Eosina Y, Floxina B, Rosa bengalí, y Rojo alimentario 14.

20 4. Una composición de blanqueado de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el colorante rojo foto-reactivo es Rojo alimentario 14.

25 5. Una composición de blanqueado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el colorante azul se selecciona entre el grupo que consiste en: colorantes azules ácidos y colorantes azules directos.

6. Una composición de blanqueado de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el colorante azul es un colorante azul ácido seleccionado entre el grupo que consiste en: negro ácido 1, azul ácido 29, azul ácido 113, y negro ácido 24.

30 7. Una composición de blanqueado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el colorante rojo foto-reactivo:colorante azul está en la proporción 9:1 a 1:9.

8. Una composición de blanqueado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la composición de blanqueado comprende otros foto-blanqueantes.

35 9. Una composición de blanqueado de acuerdo con la reivindicación 8, en la que la composición de blanqueado comprende vitamina K3.

40 10. Una composición de blanqueado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la composición de blanqueado comprende una especie de peroxilo.

11. Una composición de blanqueado de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la composición de blanqueado comprende un activador blanqueante.

45 12. Una composición de blanqueado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la composición de blanqueado comprende un catalizador de blanqueado con aire o ligando del mismo, comprendiendo la composición de blanqueado menos del 1% p/p de concentración total de un sistema blanqueante basado en peroxi o que genera peroxilo.

50 13. Una composición de blanqueado de acuerdo con la reivindicación 1 a 9 y 12, en la que la composición de blanqueado es una composición de blanqueado líquida.

55 14. Una composición de blanqueado de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la composición de blanqueado comprende del 5 al 40% p/p de un tensioactivo que tiene un HLB mayor de 15.