



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 109**

51 Int. Cl.:

C11D 3/40 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C09B 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777186 .5**

96 Fecha de presentación : **08.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1926809**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2008**

54 Título: **Composición de estabilidad mejorada y procedimiento para preparar tal composición.**

30 Prioridad: **22.09.2005 GB 0519347**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2010

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

72 Inventor/es: **Batchelor, Stephen, Norman;**
Domburg, Bastiaan;
Newman, Mark, Nicholas y
Rigby, Dawn

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 342 109 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 de estabilidad mejorada y procedimiento para preparar tal composición.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a la estabilidad de colorantes ácidos y directos.

Antecedentes de la invención

10

Se ha encontrado recientemente que algunos colorantes pueden incorporarse a detergentes de colada a bajos niveles y proporcionar una ventaja de matizado de los colores a las materias textiles. Sin embargo, se ha encontrado que algunos de estos colorantes no son estables en composiciones detergentes granulares.

15

20

La vida en almacenamiento de un producto puede considerarse como el período de tiempo durante el cual el producto puede almacenarse al mismo tiempo que retiene su calidad necesaria. 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 obliga generalmente a que el producto sea preparado en lotes pequeños y se comercialice rápidamente 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 su vida en almacenamiento, de lo contrario 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 prepararse lotes mayores, mantenerse como stock 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.

25

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición granular que comprende un colorante que tiene propiedades de almacenamiento mejoradas.

Sumario de la invención

30

Se ha encontrado que los colorantes son inestables incluso cuando son segregados del conjunto de un polvo detergente granulado básico. Se ha encontrado que la presencia de un componente ácido en la composición colorante que contiene el colorante sirve para mejorar la estabilidad del colorante en un polvo detergente de colada básico.

35

En un aspecto, la presente invención comprende un gránulo, por ejemplo en la preparación de una composición de matizado para detergente de colada básico, teniendo dicho gránulo propiedades de almacenamiento mejoradas, que comprende

40

un colorante seleccionado entre el grupo que consiste en colorantes ácidos, colorantes básicos, colorantes disolventes, colorantes reactivos hidrolizados, colorantes reactivos y colorantes dispersados y que tiene un tipo cromóforo de colorante de diarilmetano, triarilmetano, diazinas, oxazinas o tiazinas; y

45

un componente seleccionado entre el grupo que consiste en: un co-granulado, un aglutinante y un revestimiento, caracterizado porque el componente es un componente ácido.

En otro aspecto, la presente invención comprende un procedimiento para la preparación de un gránulo de uso en la preparación de una composición de matizado para detergente de colada básico, que comprende las etapas de:

50

granular el colorante seleccionado con un componente seleccionado entre el grupo que consiste en: un aglutinante, un co-granulado y un revestimiento;

caracterizado porque el componente seleccionado es ácido.

55

Una dosis unitaria como la utilizada en la presente invención es una cantidad particular de la composición blanqueadora utilizada para un tipo de lavado. La dosis unitaria puede estar en la forma de un volumen definido de polvo, gránulos o pastillas o líquido detergente de dosis unitaria.

Descripción detallada de la invención

60

El componente ácido

65

El componente ácido según la presente invención puede ser un polímero ácido soluble en agua. El polímero puede utilizarse en las composiciones según la presente invención para revestir unirse o actuar como un co-granulado para el colorante. En una realización preferida de la presente invención, el colorante, con o sin co-granulado es aglomerado, preferentemente con un polímero ácido soluble en agua.

En una realización de la invención, el material aglutinante y el material de revestimiento son polímeros ácidos diferentes solubles en aguas, pero en otra realización preferida de la presente invención, el material aglutinante y el material de revestimiento son el mismo polímero ácido soluble en agua.

En la determinación del alcance de la presente invención, un experto en la técnica apreciará que se puede considerar que un agente de revestimiento, un aglutinante y un co-granulado proporcionan funciones superpuestas. No obstante, solo se necesita una única función para proporcionar la ventaja de la presente invención. Obviamente, si el componente ácido es aplicado de forma que se cumpla la totalidad de las tres funciones, se puede conferir una mayor estabilidad.

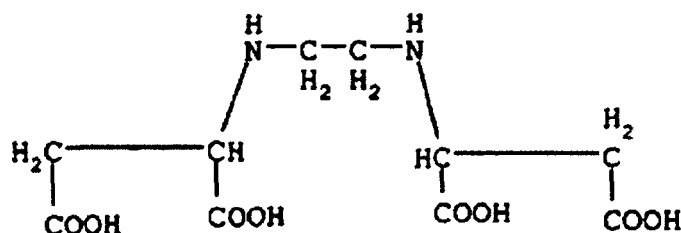
Los mejoradores de la detergencia de carboxilatos monómeros u oligómeros solubles en agua adecuados incluyen ácido láctico, ácido glicólico y sus derivados de éteres como se describe en las patentes belgas nº 831.368, 821.369 y 821.370. Los policarboxilatos que contienen dos grupos carboxi incluyen las sales solubles en agua de ácido succínico, ácido malónico, ácido (etilendioxi)diacético, ácido maleico, ácido diglicólico, ácido tartárico, ácido tartrónico y ácido fumárico, así como otros éter-carboxilatos descritos en las publicaciones de patente alemana 2.446.686 y 2.446.687 y en la patente de EE.UU. nº 3.935.257 y los sulfinil-carboxilatos descritos en la patente belga nº 840.623. Los policarboxilatos que contienen tres grupos carboxi incluyen, en particular, citratos, aconitratos y citraconatos solubles en agua, así como derivados de succinatos como los carboximetiloxisuccinatos descritos en la patente británica nº 1.379.421, lactoxisuccinatos descritos en la patente británica nº 1.389.732 y aminosuccinatos descritos en la solicitud holandesa 7205873 y los materiales de oxipolicarboxilatos como los 2-oxa-1,1,3-propano-tricarboxilatos descritos en la patente británica nº 1.387.447.

Los policarboxilatos que contienen cuatro grupos carboxi incluyen los oxidisuccinatos descritos en la patente británica nº 1.261.829, 1,1,2,2-etano-tetracarboxilatos, 1,1,3,3-propano-tetracarboxilatos y 1,1,2,3-propano-tetracarboxilatos. Los policarboxilatos que contienen sustituyentes sulfo incluyen los derivados de sulfosuccinatos descritos en las patentes británica nº 1.398.421 y 1.398.422 y la patente de EE.UU. nº 3.936.448 y los citratos pirolizados sulfonados descritos en la patente británica nº 1.439.000.

Otro mejorador de la detergencia de policarboxilato preferido es el ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico (EDDS) o sus sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio o amonio sustituido o sus mezclas. Los compuestos de EDDS preferidos son la forma de ácido libre y su sal de sodio o magnesio. Ejemplos de estas sales de sodio preferidas de EDDS incluyen NaEDDS y Na2EDDS.

Ejemplos de estas otras sales de magnesio de EDDS incluyen MgEDDS y Mg2EDDS. Las sales de magnesio son las más preferidas para incluirse en las composiciones de acuerdo con la invención.

La estructura de la forma ácida de EDDS es como sigue:



El EDDS puede sintetizarse, por ejemplo, a partir de un material de partida barato y fácilmente disponible como anhídrido maleico y etilendiamina. En la patente de EE.UU. 3.158.635, de Kezerian y Ramsay, otorgada el 24 de noviembre de 1964, se puede encontrar una descripción más completa de los métodos para sintetizar EDDS a partir de materiales de partida disponibles comercialmente.

La síntesis de EDDS a partir de anhídrido maleico y etilendiamina produce una mezcla de tres isómeros ópticos, [R,R], [S,S] y [S,R], debido a los dos átomos de carbono asimétricos. La biodegradación de EDDS es específica para isómeros ópticos, degradándose el isómero [S,S] más rápida y extensivamente y, por esta razón, el isómero [S,S] es el más preferido para incluirse en las composiciones de la invención.

El isómero [S,S] de EDDS puede sintetizarse calentando ácido L-aspartico y 1,2-dibromoetano en presencia de hidróxido de sodio. Una descripción más completa de la reacción de ácido L-aspartico con 1,2-dibromoetano para formar el isómero (S,S) de EDDS se puede encontrar en la publicación de Neal and Rose, "Stereospecific Ligands and Their Complexes of Ethylenediaminedisuccinic Acid", Inorganic Chemistry, Vol 7 (1968), pag. 2405-2412.

Los policarboxilatos alicíclicos y heterocíclicos incluyen ciclopentano-cis,cis,cis-tetracarboxilatos, ciclopentadieno-pentacarboxilatos, 2,3,4,5-tetrahidrofurano-cis,cis,cis-tetracarboxilatos, 2,5-tetrahidrofurano-cis-dicarboxilatos, 2,2,5,5-tetrahidrofurano-tetracarboxilatos, 1,2,3,4,5,6-hexano-hexacarboxilatos y derivados carboximetílicos de alcoholes polihidroxilados como sorbitol, manitol y xilitol. Los policarboxilatos aromáticos incluyen ácido melítico, ácido piromelítico y los derivados de ácido ftálico descritos en la patente británica nº 1.425.343. De los anteriores, los policarboxilatos preferidos son hidroxicarboxilatos que contienen hasta tres grupos carboxi por molécula, más particularmente citratos.

Los ácidos parentales de los agentes quelantes de policarboxilatos monómeros u oligómeros, o sus mezclas con sus sales, por ejemplo, ácido cítrico o mezclas de citrato/ácido cítrico, están también contempladas como componentes de sistemas mejoradores de la detergencia de composiciones detergentes de acuerdo con la presente invención.

Otras sales orgánicas solubles en agua adecuadas son los poli(ácidos carboxílicos) homo- o co-polímeros o sus sales en los que el poli(ácido carboxílico) comprende al menos dos radicales carboxilo separados uno de otro por no más de dos átomos de carbono. Se describen polímeros de este último tipo en el documento GB-A-1.596.756. Ejemplos de estas sales son poliácrilatos con un PM de 2000 a 5000 y sus copolímeros con anhídrido maleico, como copolímeros que tienen un peso molecular de 20.000 a 70.000, especialmente de aproximadamente 40.000.

Estos materiales polímeros mejoradores de la detergencia pueden ser iguales a los materiales polímeros que son materiales aglutinantes y materiales de revestimiento, como se describieron con anterioridad. Estos materiales son utilizados a niveles de 0,5% a 10% en peso, más preferentemente de 0,75% a 8%, lo más preferentemente de 1% a 6% en peso de la composición.

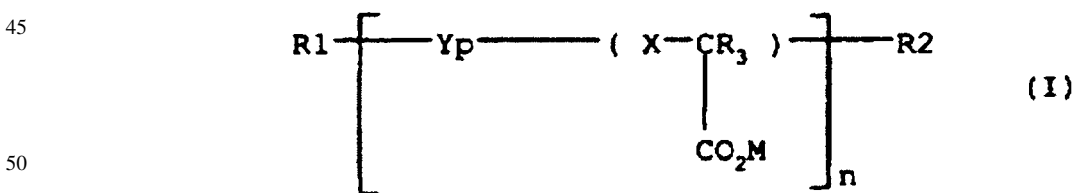
Los fosfonatos orgánicos y aminoalquilenopolifosfonatos de alquileo incluyen etano-1-hidroxi-difosfonatos de metales alcalinos, nitrilo-trimetileno-fosfonatos, etilendiamino-tetrametileno-fosfonatos y dietileno-1,1,2-triaminopentametileno-fosfonatos, aunque estos materiales son menos preferidos cuando se desea la minimización de compuestos de fósforo en la composiciones.

Los polímeros adecuados para utilizarse en la presente invención son solubles en agua. Mediante "soluble en agua" se quiere indicar en la presente memoria descriptiva que los polímeros tienen una solubilidad mayor a 5 g/l a 20°C.

Los polímeros adecuados para utilizarse en la presente invención son ácidos. Mediante ácidos se quiere indicar en la presente memoria descriptiva que una solución al 1% de dichos polímeros tiene un pH de menos de 7, preferentemente menos de 5,5.

Los polímeros adecuados para utilizarse en la presente invención tienen un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 280.000, preferentemente de 1.500 a 150.000, preferentemente los polímeros adecuados para utilizarse en la presente invención tienen un punto de fusión por encima de 30°C.

Los polímeros adecuados que cumplen los criterios anteriores y, por lo tanto, son particularmente útiles en la presente invención incluyen los que tienen la siguiente fórmula empírica I

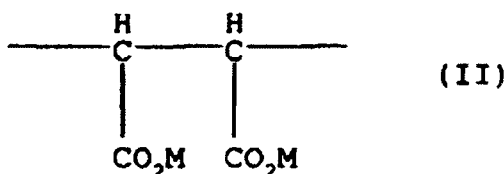


en la que X es O o CH₂; Y es un comonomero o mezcla de comonomeros; R1 y R2 son grupos terminales de polímeros estables en blanqueo; R3 es H, OH o alquilo C₁₋₄; M es H y sus mezclas con metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio o amonio sustituido; p es de 0 a 2; y n es al menos 10 y sus mezclas. La proporción de que n sea H en estos polímeros debe ser tal que se asegure que el polímero es suficientemente ácido para cumplir los criterios de acidez definidos con anterioridad.

Los polímeros según la fórmula I son conocidos en el campo de los detergentes de colada y son utilizados normalmente como agentes quelantes como, por ejemplo, en el documento GB-A-1.597.756. Los polímeros de policarboxilatos preferidos se dividen en varias categorías. Una primera categoría pertenece a la clase de polímeros de policarboxilatos copolímeros que, al menos formalmente, se forman a partir de un poli(ácido carboxílico) insaturado como ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico y ácido mesacónico como primer monómero y un ácido monocarboxílico insaturado como ácido acrílico o un ácido alfa-alquil C_{1-C4} acrílico como segundo monómero. Haciendo referencia a la fórmula I, por lo tanto, los polímeros de policarboxilatos preferidos de este tipo son aquellos en los que X es CHO, R3 es H o alquilo C₁₋₄, especialmente metilo, p es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,9,

ES 2 342 109 T3

preferentemente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,5, n tiene un valor medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.500, preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.000, más preferentemente de 100 a 800, especialmente de 120 a 400 e Y comprende unidades monómeras de fórmula II



Estos polímeros están disponibles en la empresa BASF bajo la marca registrada Sokalan® CP5 (forma neutralizada) y Sokalan® CP45 (forma ácida) o Sokalan® CP13 (forma ácida).

Una segunda categoría pertenece a la clase de polímeros de policarboxilatos en los que, haciendo referencia a la fórmula I, X es CH₂, R₃ es OH, p es de 0 a 0,1, preferentemente 0 y n tiene un valor medio de aproximadamente 50 a aproximadamente 1.500, preferentemente de aproximadamente 100 a 1.000.

Y, si está presente, puede ser un poli(ácido carboxílico) como II anterior o un resto de óxido de etileno.

Una tercera categoría pertenece a la clase de polímeros de policarboxilatos de acetales en los cuales haciendo referencia a la fórmula I, X es (OR₄)₂ en que R₄ es alquilo C₁₋₄, R₃ es H, p es de 0 a 0,1, preferentemente 0 y n tiene un valor medio de 10 a 500, si está presente, Y puede ser nuevamente un poli(ácido carboxílico) como II anterior o un resto de óxido de etileno.

Una cuarta categoría pertenece a la clase de polímeros de policarboxilatos en los que, haciendo referencia a la fórmula I, X es CH₂, R₃ es H o alquilo C₁₋₄, p es 0 y n tiene un valor medio de aproximadamente 10 a 1.500, preferentemente de aproximadamente 500 a 1.000.

Una quinta categoría de polímeros de policarboxilatos tiene la fórmula I en la que X es CH₂, R₃ es H o alquilo C₁₋₄, especialmente metilo, p es de 0,01 a 0,09, preferentemente de 0,02 a 0,06, n tiene un valor medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.500, preferentemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 300 e Y es un poli(ácido carboxílico) formado a partir de ácido maleico, ácido citracónico, ácido mitacónico o ácido mesacónico, siendo altamente preferidos los comonómeros derivados de ácido maleico de fórmula II anterior.

Los grupos terminales de polímeros adecuados en la fórmula I incluyen adecuadamente grupos alquilo, grupos oxialquilo y grupos de ácidos alquil-carboxílicos y sus sales y ésteres.

En la fórmula I anterior, M es H o sus mezclas con metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio o amonio sustituido. La proporción en que M es H es tal que se asegure que el polímero cumple los criterios de pH descritos con anterioridad en la presente memoria descriptiva.

En lo que antecede, n, el grado de polimerización del polímero, puede determinarse a partir del peso molecular medio ponderal del polímero dividiendo este último por el peso molecular medio del monómero. Por tanto, para un copolímero maleico-acrílico que tiene un peso molecular medio ponderal de 15.500 y que comprenda 30% en moles de unidades de ácido maleico, n es 182 (es decir, 15,00/(116 x 0,3 + 72 x 0,7)).

En caso de duda, los pesos moleculares medios ponderales de los polímeros pueden determinarse en la presente invención mediante cromatografía de permeación sobre gel utilizando Water [mu] Porasil (marca registrada) GPC 60 A2 y (mu) Bondagel (marca registrada) E-125, E-500 y E-1000 en serie, columnas de temperatura controlada a 40°C frente a patrones de polímeros de poliestireno-sulfonato de sodio, disponibles en la empresa Polymer Laboratories Ltd., Shropshire, Reino Unido, siendo los patrones de los polímeros dihidrógeno-fosfato de sodio 0,15 M e hidróxido de tetrametil-amonio 0,02 M a pH 7,0 en 80/20 de agua/acetonitrilo.

Las mezclas de polímeros de policarboxilatos son también adecuadas en la presente invención, especialmente las mezclas que comprenden un componente de peso molecular elevado que tiene un valor de n de al menos 100, preferentemente de al menos 120 y un componente de bajo peso molecular que tiene un valor de n de menos de 100, preferentemente de 10 a 90, más preferentemente de 20 a 80. Estas mezclas son óptimas desde el punto de vista de que proporcionan una excelente estabilidad de blanqueo y un rendimiento anti-incrustaciones en el contexto de una fórmula detergente cero de fosfatos.

En mezclas de este tipo, la relación en peso de componente de peso molecular elevado a componente de bajo peso moléculas es generalmente al menos 1:1, preferentemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1, más preferentemente de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 10:1, especialmente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 8:1.

Los polímeros de policarboxilatos preferidos del tipo de bajo peso molecular son polímeros de policarboxilatos de la cuarta categoría (polímeros de homopoliacrilatos) anteriormente citados.

De todos los que anteceden, los polímeros de policarboxilatos altamente preferidos en la presente invención son aquellos de la primera categoría en la que n tiene un valor medio de 100 a 800, preferentemente de 120 a 400 y sus mezclas con polímeros de policarboxilatos de la cuarta categoría en los que n tiene un valor medio de 10 a 90, preferentemente de 20 a 80.

Otros polímeros adecuados para utilizarse en la presente invención incluyen polímeros derivados de aminoácidos como poli(ácido glutámico), como se describe en la solicitud en trámite GB 91-20653.2 y poli(ácido aspártico), como se describe en los documentos EP 305.282 y EP 351.629.

Alternativamente, el componente aglutinante puede ser un componente junto con un ácido, por ejemplo, poli(alcohol vinílico) y un ácido líquido. Se ha encontrado que los ácidos grasos también son adecuados.

Preferentemente, el gránulo contiene entre 2 y 20% p de un polímero ácido soluble en agua.

Gránulo/partícula con estabilidad mejorada de colorante

Es esencial que el colorante esté cercano a o en contacto con un material ácido. A este respecto, el colorante y el material ácido están presentes como un único gránulo o partícula. El colorante puede proporcionarse en una forma sólida o en una forma pre-solubilizada, por ejemplo, solubilizado en un tensioactivo no iónico.

Se prefiere que el gránulo tenga una capacidad tamponante de al menos 5. La capacidad tamponante de al menos 10 es incluso más ventajosa, preferentemente al menos 30, lo más preferentemente al menos 50 e incluso más preferentemente al menos 70. Puede conferirse una capacidad tamponante superior, de 200, pero pueden utilizarse capacidades tamponantes mayores. La capacidad tamponante se define como el número de ml de una solución 0,01 M de hidróxido de sodio necesario para llevar 50 ml de una solución de agua desmineralizada que contiene 1,00 g de los gránulos/partículas hasta un pH de 9.

El colorante puede premezclarse con una sal soluble en agua para formar un primer gránulo que está revestido con un material ácido o mezclado con el mismo. Pueden ser utilizados también materiales neutros insolubles para formar el gránulo previo. Está también dentro del alcance de la invención el uso de un material insoluble ácido como una arcilla o un material insoluble neutro. Generalmente, el colorante está presente en el primer gránulo en el intervalo de 1 a 10%, preferentemente 1 a 5% y lo más preferentemente 1 a 2%. Las sales solubles en agua preferidas son sulfato de sodio y cloruro de sodio y la más preferida es sulfato de sodio.

El tamaño del gránulo que contiene colorante puede estar en el intervalo de 50 a 3.000 μm . Lo más preferido es que el gránulo tenga un tamaño de partículas en el intervalo de 100 a 2.000 μm , lo más preferentemente 180 a 1.000 μm . El tamaño que se proporciona es la longitud máxima en una dirección cualquiera del gránulo, de forma que el gránulo pase a través de un tamiz estándar del tamaño necesario.

El nivel de colorante en los gránulos individuales puede estar en el intervalo de 0,05 a 50% p. Lo más preferido es que el nivel de colorante esté en el intervalo de 0,1 a 20% p, lo más preferentemente 0,5 a 10% p.

Método para revestir con el aglutinante ácido

El revestimiento del material co-aglomerado con el material de revestimiento se puede llevar a cabo de diversas formas y el procedimiento en sí no es crítico para la presente invención.

El material de revestimiento puede ser pulverizado sobre un material fundido o en forma de una solución o dispersión en un disolvente/líquido portador que es posteriormente separado por evaporación.

El material de revestimiento también puede aplicarse en forma de un revestimiento en polvo, por ejemplo, mediante técnicas electrostáticas, aunque esto se prefiere menos ya es más difícil de conseguir la adherencia del material de revestimiento en polvo y puede ser más caro.

El revestimiento fundido es una técnica preferida para revestir materiales de P.F. < que 80°C pero es menos conveniente para ácidos de puntos de fusión superiores (es decir > 100°C). Para materiales de revestimiento de P.F. > 80°C, se prefiere una pulverización en forma de una solución o dispersión. Pueden utilizarse disolventes orgánicos como alcohol etílico e isopropílico para formar las soluciones o dispersiones aunque esto necesitará una fase de recuperación del disolvente con el fin de hacer que su uso sea económico. Sin embargo, el uso de disolventes orgánicos también da lugar a problemas de seguridad como inflamabilidad y seguridad de los operarios y, por tanto, se prefieren soluciones o dispersiones acuosas.

ES 2 342 109 T3

Las soluciones acuosas son particularmente ventajosas ya que los materiales de revestimiento de la presente invención tienen una elevada solubilidad acuosa, con la condición de que la solución tenga una viscosidad suficientemente baja para hacer posible su manejo. Preferentemente, se utiliza una concentración de al menos 25% en peso del material de revestimiento en el disolvente con el fin de reducir la carga de secado/evaporación después de que haya tenido lugar el tratamiento superficial. El aparato de tratamiento puede ser cualquiera de los normalmente utilizados para estos fines como bandejas rotatorias inclinadas, tambores rotatorios, granulación de cizallamiento elevado y lechos fluidizados.

Todos los ingredientes de la composición final pueden mezclarse y combinarse en cualquier pieza adecuada de la instalación, como un tambor rotatorio. Los ingredientes líquidos como el tensioactivo no iónico y el perfume pueden pulverizarse sobre la superficie de una o más de las partículas constituyentes.

Se requiere la elección apropiada de las partículas constituyentes con el fin de asegurar que la composición acabada tenga una densidad aparente de al menos 350 g/l, preferentemente 750-1.100 g/l.

Colorante

El gránulo ácido comprende uno o más colorantes.

Entre los colorantes, es preferido que los colorantes tengan un matiz azul y/o violeta y que sean fotoestables. Un matiz azul y/o violeta significa que la frecuencia del pico de absorción del colorante absorbido en la ropa se sitúe en el intervalo de 540 nm a 650 nm, preferentemente de 570 nm a 630 nm. También es posible conseguir el mismo efecto mediante una combinación de colorantes, no siendo necesario que cada uno de los cuales tenga un pico de absorción dentro de estos intervalos preferidos pero que produzca conjuntamente un efecto sobre el ojo humano que sea equivalente a un único colorante con un pico de absorción dentro de uno de los intervalos preferidos.

Los colorantes de la presente invención son preferentemente fotoestables. Un colorante fotoestable es un colorante que no se fotodegrada rápidamente en presencia de la luz solar natural del verano. Un colorante fotoestable en el presente contexto puede definirse como un colorante que, cuando está sobre algodón, no se degrada en más de un 10% cuando se somete a 1 hora de irradiación mediante luz solar simulada de Florida (42 W/m² en UV y 343 W/m² en el espectro visible).

Se prefiere que el colorante tenga un coeficiente de extinción elevado, de forma que una pequeña cantidad de colorante proporcione una gran cantidad de color. Preferentemente, el coeficiente de extinción a la absorción máxima del colorante es mayor que 1.000 mol⁻¹·l·cm⁻¹, preferentemente mayor que 10.000 mol⁻¹·l·cm⁻¹, más preferentemente mayor que 50.000 mol⁻¹·l·cm⁻¹.

Los colorantes son preferentemente sustantivos hasta un grado tal que, después de 10 tratamientos, preferentemente después de 5 tratamientos, aplicados a una tela de algodón sustancialmente blanca e inicialmente exenta de colorante, la concentración del colorante en la tela se aproxima a un valor sustancialmente constante.

Se prefiere que el colorante tenga un sustantividad para algodón en un ensayo estándar de más de 7%, preferentemente de 8 a 80%, más preferentemente de 10 a 60%, lo más preferentemente de 15 a 40%, en que el ensayo estándar es con un contenido de colorante tal que la solución tenga una densidad óptica de aproximadamente 1 (longitud de trayectoria de 5 cm) a la absorción máxima del colorante de las longitudes de ondas visibles (400-700 nm), una concentración de tensioactivos de 0,3 g/l y bajo condiciones de lavado de una relación de líquido a ropa de 45:1, temperatura de 20°C, tiempos de remojo de 45 minutos y tiempo de agitación de 10 minutos.

Los colorantes adecuados para una protección ácida pueden seleccionarse entre el grupo que consiste en colorantes ácidos, colorantes directos, colorantes básicos, colorantes disolventes, colorantes reactivos hidrolizados, colorantes reactivos y colorantes dispersados. Preferentemente, el colorante se selecciona entre colorantes directos sustantivos y ácidos.

Un tipo cromóforo de colorante dentro de los colorantes adecuados anteriores que son particularmente sensibles a un pH elevado son diarilmetano, triarilmetano, diazinas, oxazinas y tiazinas. La presente invención es particularmente adecuada para estabilizar estas clases cromóforas en una formulación básica. Ejemplos de estos colorantes que son preferidos son: 1) violeta ácido 15, 16, 17, 19, 21, 23, 24, 25, 38, 50, 72, y 3) violeta básico 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 27, 40, 43, 45, y 47.

La composición detergente

El colorante puede utilizarse en una composición detergente específicamente adecuada para fines de blanqueo de manchas, y esto constituye un segundo aspecto de la invención. En ese 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 de 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 de uno o más tensioactivos no iónicos. El sistema tensioactivo comprender adicionalmente compuestos detergentes anfóteros o de iones híbridos, pero esto no es normalmente deseado debido a su coste relativamente elevado. La composición detergente enzimática según la invención se utilizará generalmente en forma de una dilución en agua de aproximadamente 0,05 a 2%.

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

Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que pueden utilizarse 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 alquileno, 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, alifáticos, primarios o secundarios de C₈-C₁₈ con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 EO.

Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden utilizarse son habitualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquílicos que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, utilizándose el término "alquilo" para incluir la parte alquímica de radicales acilos superiores.

Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil-sulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes superiores de C₈-C₁₈ producidos, por ejemplo, a partir de aceite de sebo o coco, alquil-C₉-C₂₀-benceno-sulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil C₁₀-C₁₅-benceno-sulfonatos de potasio lineales secundarios y alquil-gliceril-éter-sulfatos de sodio, especialmente aquellos éteres de los alcoholes superiores derivados de aceite de sebo y coco y alcoholes sintéticos derivados de 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.

Los sistemas tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos como 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 alcohol primario C₁₆-C₁₈-sulfato junto con un etoxilato de alcohol primario C₁₂-C₁₅ de 3-7 EO.

El detergente no iónico está presente preferentemente en cantidades de más de 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.

Un experto en la técnica apreciará que puede haber algunas especies de peroxilo ocasionales en la composición, no obstante, lo más preferido es que la composición blanqueante 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.

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

La composición puede contener enzimas adicionales como las que se encuentran en el documento WO 01/00768 A1 página 15, línea 25 a página 19, línea 29, cuyo contenido se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva. También pueden estar presentes mejoradores de la detergencia, polímeros y otras enzimas como ingredientes opcionales, como se encuentra en el documento WO 0060045.

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

La composición detergente es básica, de forma que una dosis unitaria proporciona un pH a un volumen de lavado acuoso por encima de pH 7. Preferentemente, una dosis unitaria provoca una alcalinidad en el intervalo de pH de 8 a 11 cuando se disuelve en un volumen de lavado acuoso. La alcalinidad (basicidad) puede proporcionarse mediante carbonato de sodio, tripolifosfato de sodio, perborato de sodio, percarbonato de sodio o silicatos. Preferentemente, la composición detergente de colada comprende carbonato de sodio.

La composición detergente de colada con composición de matizado de los colores comprende preferentemente de 0,0001 a 0,1% en peso del colorante o mezcla de los mismos, preferentemente de 0,0005 a 0,05% en peso, más preferentemente de 0,001 a 0,01% en peso, lo más preferentemente de 0,002 a 0,008% en peso.

ES 2 342 109 T3

Parte experimental

Preparación de los gránulos

- 5 Se prepararon gránulos de catalizador no ácido mezclando colorante (2,5 g) con sulfato de sodio (480,0 g) en un mezclador/granulador de cizallamiento elevado a escala de laboratorio, seguido de la adición de 17,5 g de material fundido no iónico 30 EO (Lutensol A030) a una temperatura de 80°C. Se continuó mezclando durante 3 a 5 minutos hasta que se obtuvieron gránulos satisfactorios.
- 10 Se prepararon gránulos de colorante ácido mezclando colorante violeta ácido 17 (2,5 g) con una solución al 25% de Sokalan CP13S (250 g) bajo agitación constante durante 30 minutos. Se pulverizó una mezcla de colorante-componente no iónico en un mezclador de lecho fluidizado a escala de laboratorio a una velocidad de 5 ml/minuto sobre sulfato de sodio (437,5 g) a una temperatura de entrada de aire de aproximadamente 80°C. Cuando fue añadida la totalidad de la mezcla colorante, se continuó la fluidización durante 5 minutos adicionales.
- 15 Los gránulos de colorante ácido y los gránulos de colorante no ácido (9,0 g) fueron individualmente tratados mezclando 150 g de polvo de base de detergente (véase más adelante) y se almacenaron en cajas de cartón prefabricadas (sin barnizar) a 37°C y una humedad relativa (RH) de 70%. Se retiraron muestras a intervalos periódicos y se determinó su contenido de colorante.

Detergente base

Componente	Polvo (%)
NaLAS	18,0900
Silicato	7,5978
STPP	9,9238
Sulfato añadido	42,2300
Carbonato	13,1697
SCMC	0,3100
Suspensión de CBS	0,1034
Monohidrato de perborato	0,8270
Colorante	0,0147
Savinase 12 T	0,2067
Impurezas	1,6872
Agua	5,8384
total	100,0000

Medición del nivel de colorante en el gránulo

- El nivel de colorante en los gránulos se midió mediante la absorbancia UV siguiendo el siguiente protocolo. Se retiran los contenidos completos del envase y se divide la muestra en partes de 20 g. Se rellena un cubo con 5 litros de agua desmineralizada. Se dosifican 20 g del polvo sometido a ensayo en el agua y se agita durante 1 minuto o hasta que no permanecen residuos a la vista. Se toma una muestra de 100 ml del líquido de lavado. Se filtra el líquido de lavado a través de un papel de filtro nº 1. Se registra el espectro del líquido de lavado utilizando el espectrofotómetro de UV-visible HP8453 con la celda de 5 cm. Se comparan los espectros de los líquidos del lavado del polvo recientemente preparado + colorante y se almacena la muestra. La diferencia en la absorbancia pico a 600 nm del colorante se mide como la función del tiempo en almacenamiento.

Procedimiento para la medición de la capacidad tamponante

Se añadieron gránulos (1,00 g) a 50 ml de agua desmineralizada en un vaso de 100 ml y se agitó continuamente con un agitador magnético. El contenido del vaso se puso en contacto con una sonda de pH que había sido calibrada sobre el intervalo de pH de 4 a 10. El contenido del vaso se tituló seguidamente de forma manual con NaOH 0,01 M y el pH del contenido se registró como una función de la NaOH añadida. Se definió la capacidad tamponante como el volumen de NaOH 0,01 M que se necesitó añadir al contenido del vaso para que el contenido alcanzara un pH de 9.

TABLA 1

Tiempo (días)	% de gránulo de colorante ácido	% del gránulo de colorante neutro
0	100	100
6	97	54
18	93	31
30	85	19
34	84	13
45	75	10

Los resultados de la Tabla 1 muestran una ventaja sustancial proporcionada por la presente invención a la estabilidad del colorante en la composición mediante el uso de un componente ácido.

TABLA 2

Resultados de la capacidad tamponante

	Volumen de NaOH 0,01 M para alcanzar pH 9 (ml)
Gránulo de colorante ácido	87,0
Gránulo de colorante neutro	0,95

Ejemplo

La inestabilidad a un pH elevado (>10) se encontró que era común entre muchas clases y tipos de colorantes.

Para ilustrar esto se prepararon soluciones acuosas de 4 colorantes a pH = 7 y pH = 11 (utilizando un Tampón Hydrion®).

Los colorantes fueron:

- Violeta ácido 17 - un colorante de trifenil-metano con dos grupos sulfonato
- Violeta básico 2 - un colorante de trifenil-metano sin grupos sulfonato
- Azul ácido 29 - un colorante bis-azoico, y
- Azul básico 9 - un colorante de azina.

Las soluciones fueron tales que la densidad óptica a un valor máximo de λ en el espectro de absorción visible fue aproximadamente 1 (longitud de trayectoria de 1 cm).

ES 2 342 109 T3

Para los colorantes ácidos, la absorción óptica se midió inicialmente y seguidamente después de 24 horas. En este valor del tiempo, la absorbancia de violeta ácido 17 había caído en un 60% y el azul ácido 29 en 50% en las soluciones de pH = 11. No se observó ningún cambio a pH 7. Por tanto, los colorantes son inestables a pH elevado.

- 5 Para los colorantes básicos, la absorción óptica se midió inicialmente y seguidamente después de 5 horas. En este tiempo la absorbancia del violeta básico 2 había caído en 100% y la del azul básico 9 en 55% en las soluciones de pH = 11. No se observó ningún cambio a pH 7. Por tanto, los colorantes, son inestables a pH elevado.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Un gránulo de uso en la preparación de una composición de matizado para detergente de colada básico, teniendo dicho gránulo propiedades de almacenamiento mejoradas, que comprende:

un colorante seleccionado entre el grupo que consiste en colorantes ácidos, colorantes directos, colorantes básicos, colorantes disolventes, colorantes reactivos hidrolizados, colorantes reactivos y colorantes dispersados y que tiene un tipo cromóforo de colorante de diarilmetano, triarilmetano, diazinas, oxazinas o tiazinas

10 y un componente seleccionado entre el grupo que consiste en un co-granulador, un aglutinante y un revestimiento, **caracterizado** porque el componente es un componente ácido.

15 2. Un gránulo según la reivindicación 1, en el que el colorante se selecciona entre un colorante ácido y un colorante directo.

3. Un gránulo según la reivindicación 1 ó 2, en el que el colorante está en la forma de pre-gránulos que comprenden el colorante y un material neutro soluble en agua.

20 4. Un gránulo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente ácido es un polímero ácido soluble en agua, teniendo dicho polímero una solubilidad en agua mayor que 5 g/l a 20°C, un peso molecular de 1.000 a 25.000 y en el que una solución al 1% de dicho polímero tiene un pH de menos de 7.

25 5. Un gránulo según la reivindicación 4, en el que el polímero ácido soluble en agua es un polímero formado a partir de la polimerización de un compuesto insaturado que contiene un ácido carboxílico.

6. Un gránulo según la reivindicación 5, en el que el polímero ácido soluble en agua es un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico.

30 7. Un gránulo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el colorante es violeta ácido 15 16, 17, 19, 21, 23, 24, 25, 38, 50, 72, y violeta básico 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 27, 40, 43, 45 y 47.

35 8. Un gránulo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el colorante es un colorante ácido seleccionado entre el grupo que consiste en violeta ácido 17, azul ácido 3, azul ácido 9, azul ácido 7 y azul ácido 10.

9. Un gránulo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gránulo forma parte de una composición de matizado de los colores para detergentes de colada, en que una dosis unitaria proporciona una alcalinidad en el intervalo de pH de 8 a 11 cuando se disuelve en un volumen de lavado acuoso.

40 10. Un gránulo según la reivindicación 9, en el que la composición de matizado para detergente de colada está en la forma de una pastilla.

45 11. Un gránulo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capacidad tamponante cuando se disuelve 1,00 g de los gránulos en 50 ml de agua desmineralizada para proporcionar una solución ácida, requiere al menos 10 ml de una solución 0,01 M de hidróxido de sodio para llevar el pH de la solución ácida hasta 9.

50

55

60

65