



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

(21) **PI0620966-1 A2**

(22) Data de Depósito: 28/11/2006
(43) Data da Publicação: 29/11/2011
(RPI 2134)



(51) *Int.Cl.:*
C11D 3/00
C11D 3/20
C11D 3/395

(54) **Título:** COMPOSIÇÃO PARA TRATAMENTO DE ROUPA A LAVAR, MÉTODO PARA TRATAMENTO DE UM TÊXTIL, E, VESTIMENTA

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÃO PARA TRATAMENTO DE ROUPA A LAVAR, MÉTODO PARA TRATAMENTO DE UM TÊXTIL, E, VESTIMENTA. A presente invenção fornece antioxidantes que são facilmente depositados sob elastômeros e são também mais estáveis em formulação que espécies monofenólicas.

(30) **Prioridade Unionista:** 13/01/2006 GB 0600644.9

(73) **Titular(es):** Unilever N.V

(72) **Inventor(es):** Andrew Paul Chapple, Joachim Lienke, Lucas Gerard Grabijn

(74) **Procurador(es):** Atem e Remer Asses. Consult. Prop. Int. Ltda

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006011475 de 28/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/079831de 19/07/2007



PI0620966-1

“COMPOSIÇÃO PARA TRATAMENTO DE ROUPA A LAVAR,
MÉTODO PARA TRATAMENTO DE UM TÊXTIL, E, VESTIMENTA”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 Esta invenção se refere ao tratamento de polímeros curados
que são usados em têxteis.

FUNDAMENTO DA INVENÇÃO

10 O uso de fibras de polímero na roupa é ubíquo. O uso de
aglutinantes de polibutadieno na indústria de roupa é difundido para permitir
a impressão das imagens sobre a roupa. O uso da borracha natural (um
polímero natural) é encontrado igualmente no cócs de muitas vestimentas.

15 Elastano é uma fibra feita pelo homem comumente usada que
é usada individualmente ou em mistura com fibras naturais para a fabricação
da roupa. As fibras de elastano, melhor conhecida por suas marcas registradas
Lycra e Dorlastan, estão amplamente disponíveis comercialmente. Elastano
foi inventado em 1937 na Alemanha e tem as propriedades não encontradas
na natureza, a mais importante sendo uma elasticidade extraordinária. A
maioria de trajes de natação apropriados contém elastano.

20 As fibras de elastano podem ser esticadas quatro a sete vezes o
seu comprimento, revertendo a seu comprimento original quando a tensão é
relaxada. Elastano tem a tensão mais elevada de estiramento de todas as
matérias-primas têxteis. Dois por cento de elastano são o bastante para
produzir as calças, por exemplo, retém sua forma. Para a silhueta do corpo e a
capacidade elevada de estiramento, isto é, no traje de natação, espartilho ou
traje de esporte, 15 a 40% de elastano é usado. As fibras de elastano fornecem
25 um alto nível de conforto combinado com uma grande liberdade de
movimento. Em tecidos tricotados e de tecidos elastano aumenta a retenção da
forma e acelera a recuperação do vinco.

Os polímeros acima mencionados são igualmente suscetíveis à
degradação. Um aspecto aparente a sua degradação dessas vestimentas que

contem polímero é que aquele quando a falha ocorre, ela ocorre durante um período relativamente curto de tempo na duração das vestimentas. Um outro exemplo da falha é onde o aglutinante de impressão degrada tal que floculação e craqueamento da impressão ocorrem por causa da degradação do aglutinante.

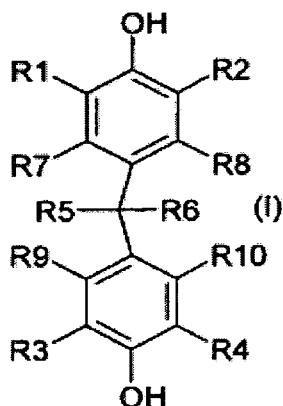
Os fatores agravantes que contribuem para a perda de integridade destes polímeros são, por exemplo, hipocloritos, ozônio, luz solar (luz ultravioleta), oxigênio singlete e tripleto.

O fato de que muitas piscinas contêm hipoclorito resulta na duração de vida diminuída de muitos trajes de natação.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção tem utilidade particular em tratar polímeros que são elastoméricos. Nesta consideração, um elastômero é definido como um polímero que é capaz de estirar pelo menos duas vezes o seu comprimento original em repouso enquanto permanece dentro de seu limite elástico, isto é, sem se submeter à deformação plástica.

Em uma modalidade a presente invenção fornece uma composição de tratamento para lavagem de roupa que compreende entre 0,0001 a 0,1% em peso de um antioxidante, o antioxidante da estrutura (I):



onde R1, R2, R3, R4, R5 e R6 são selecionados independente de: - CH₃, - C₂H₅, - C₃H₇, - C₄H₉, e - C₅H₁₁; e R7, R8, R9, R10 e R10 são selecionados independente de: H, - CH₃, - C₂H₅, - C₃H₇, - C₄H₉, e -

C5H11, e entre 2 a 60% em peso de um tensoativo.

No que diz respeito ao antioxidante definido: prefere-se que R1 = R2 = R3 = R4. Prefere-se que R5 = R6. Prefere-se que R7 = R8 = R9 = R10 = H. Prefere-se que R1, R2, R3, e R4 sejam selecionados de: - CH3 e t-Bu. Prefere-se que R5 e R6 sejam -Me.

Em uma outra modalidade a presente invenção fornece um método de tratar um têxtil, o método que compreende as etapas de:

(i) tratar um têxtil com uma solução aquosa de antioxidante, a solução aquosa que compreende 0,01 a 1000 ppm de antioxidante e 0,2 g/l a 3 g/l de um tensoativo; e,

(ii) enxaguar e secar o têxtil.

A presente invenção fornece o uso de uma composição para aumentar a duração da integridade de um substrato de polímero elastomérico curado apolar, o uso aplicando um substrato de polímero elastomérico curado apolar um antioxidante em um meio aquoso, onde o substrato apolar forma parte ou o todo de uma vestimenta têxtil (um artigo de malharia). A presente invenção é aplicada preferivelmente a um artigo de malharia que foi usado pelo menos uma vez e é sólido.

Fornecendo um método de tratar uma vestimenta que consiste ou compreende um polímero estirável o usuário pode escolher tratar repetidamente a vestimenta durante seu tempo desse modo mantendo a vestimenta. Isto fornece uma vantagem sobre o mero tratamento do polímero antes da fabricação em uma vestimenta. Além disso, o presente método inibe o amarelamento dos substratos do polímero.

A presente invenção tem utilidade adicional por causa da estabilidade adicional dos antioxidantes específicos nas formulações.

A presente invenção igualmente se estende a um pacote comercial junto com instruções para seu uso.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

ANTIOXIDANTE

O nível de antioxidante em uma solução aquosa é 0,01 a 1000 ppm, preferivelmente 0,1 a 100 ppm, ainda mais preferivelmente 0.1 a 50 ppm. Este nível é obtido dosando um meio aquoso com uma composição que compreende o antioxidante tal que uma dose da unidade fornece o nível desejado no meio aquoso.

Os antioxidantes são substâncias como descritas em Kirk-Othmers (Vol 3, na página 424) e em Uhlmanns Encyclopedia (Vol 3, a página 91) e CRC Press Oxidation Inhibition in Organic Materials Vols I e II, Eds. Jan Pospisil and Peter P. Klemchuk: ISBN 0 - 8493-4767-X and 0-8493-4768-8.

VEÍCULOS DE BALANÇO E INGREDIENTES ADJUVANTES

Estes podem ser tensoativos, agentes reforçadores, agentes formadores de espuma, agentes antiespumantes, solventes, alvejantes do peróxido, catalisadores, e enzimas. O uso e as quantidades destes componentes são tais que a composição executa bem dependendo de fatores econômicos, ambientais e do uso da composição.

A composição compreende um tensoativo e opcionalmente outros ingredientes detergentes convencionais. A composição pode igualmente compreender uma composição detergente enzimática que compreende de 0,1 - 50% em peso, baseado na composição detergente total, de um ou vários tensoativos. Este sistema de tensoativo pode por sua vez compreender 0 - 95% em peso de um ou vários tensoativos aniônicos e 5 a 100% em peso de um ou vários tensoativos não iônicos. O sistema de tensoativo pode adicionalmente conter compostos detergentes aniônicos ou zwitteriônicos, mas isso não é normalmente desejado devido a seu custo relativamente elevado. A composição detergente enzimática de acordo com a invenção será usada geralmente como uma diluição na água de cerca de 0,05 a

2%.

Prefere-se que a composição compreenda entre 2 a 60% em peso de um tensoativo. Geralmente, os tensoativos não iônicos e aniônicos do sistema de tensoativo podem ser escolhidos de "Surface Active Agents" Vol. 1, por Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 por Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, na edição atual do "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicado por Manufacturing Confectioners Company ou em "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª ed., Carl Hauser Verlag, 1981.

Os compostos detergentes não iônicos apropriados que podem ser usados incluem, em particular, os produtos da reação dos compostos que têm um grupo hidrofóbico e um átomo de hidrogênio reativo, por exemplo, álcoois alifáticos, ácidos, amidos ou alquil fenóis com óxidos de alquilenos, especialmente óxido de etileno sozinho ou com óxido de propileno. Os compostos detergentes não iônicos específicos são os condensados de óxido de alquil fenol-etileno C₆-C₂₂, geralmente 5 a 25 EO, isto é, 5 a 25 unidades do óxido de etileno por molécula, e os produtos da condensação de álcoois lineares ou ramificados primários ou secundários com óxido de etileno C₈-C₁₈, geralmente 5 a 40 EO.

Os compostos detergentes aniônicos apropriados que podem ser usados são geralmente sais de metal alcalino solúveis em água de sulfatos e sulfonatos orgânicos que têm radicais alquila contendo de cerca de 8 a cerca de 22 átomos de carbono, o termo alquila sendo usado para incluir a parcela alquila de radicais acila superiores. Os exemplos de compostos detergentes aniônicos sintéticos apropriados são alquil sulfatos de sódio e potássio, especialmente aqueles obtidos sulfatando álcoois superiores C₈-C₁₈, produzidos, por exemplo, do óleo de sebo ou de coco, alquil benzeno sulfonatos do sódio e do potássio C₉-C₂₀, particularmente alquil benzeno sulfonatos de sódio secundários lineares C₁₀-C₁₅; e alquil éter sulfato de glicerila de sódio, especialmente aqueles éteres de álcoois superiores

derivados de óleo do sebo ou de coco e os álcoois sintéticos derivados do petróleo. Os compostos detergentes aniônicos preferidos são alquil benzeno sulfonatos de sódio C₁₁-C₁₅ e alquil sulfato de sódio C₁₂-C₁₈. Igualmente aplicáveis são os tensoativos tais como aqueles descritos em EP-A-328 177 (Unilever), que mostram a resistência a dessalificação, os tensoativos de poliglicosídeo de alquila descritos em EP-A-070 074, e monoglicosídeos de alquila.

Os sistemas tensoativos preferidos são as misturas de materiais ativos detergentes aniônicos com não iônicos, em particular os grupos e os exemplos dos tensoativos aniônicos e não iônicos indicados na EP-A-346 995 (Unilever). Especialmente preferido é o sistema tensoativo que é uma mistura de um sal alcalino de um sulfato de álcool primário C₁₆-C₁₈ e/ou LAS junto com etoxilato de 3-7 EO de álcool primário C₁₂-C₁₅.

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

Prefere-se que a composição e o método de tratamento de roupa a lavar compreendam um agente reforçador. O agente reforçador na composição está preferivelmente na faixa de cerca de 5 a 80% em peso, preferivelmente de cerca de 10 a 60% em peso. O agente reforçador dentro o método está preferivelmente presente na faixa de 0,1 a 5 g/l.

Os materiais reforçadores podem ser selecionados de 1) materiais sequestrantes de cálcio, 2) materiais precipitantes, 3) materiais da troca iônica de cálcio e 4) misturas dos mesmos.

Os exemplos de materiais reforçadores sequestrantes de cálcio incluem polifosfatos alcalinos, tais como o tripolifosfato de sódio; ácido nitrilotriacético e seus sais solúveis em água; sais de metal alcalino de ácido

carboximetiloxi succínico, ácido etileno diamina tetraacético, ácido oxidissuccínico, ácido melítico, ácidos benzeno policarboxílico, ácido cítrico, e carboxilatos de poliacetal como revelados na U.S-A-4.144.226 e US-A-4.146.495.

5 Os exemplos de materiais reforçadores precipitantes incluem ortofosfato de sódio e carbonato de sódio.

Os exemplos de materiais reforçadores de troca iônica de cálcio incluem os vários tipos de aluminossilicatos cristalinos ou amorfos insolúveis em água, dos quais os zeólitos são os representantes mais conhecidos, por exemplo, zeólito A, zeólito B (igualmente conhecido como
10 zeólito P), zeólito C, zeólito X, zeólito Y e igualmente o zeólito tipo P como descrito na EP-A-0.384.070.

Em particular, as composições da invenção podem conter qualquer dos materiais reforçadores orgânicos e inorgânicos, embora, por
15 razões ambientais, reforçadores de fosfato preferivelmente sejam omitidos ou usados somente em quantidades muito pequenas. Os reforçadores típicos úteis na presente invenção são, por exemplo, carbonato de sódio, calcita/carbonato, sal de sódio de ácido nitrilotriacético, citrato de sódio, malonato de carboximetiloxi, succinato de carboximetiloxi e materiais reforçadores
20 cristalinos insolúveis em água ou amorfos de aluminossilicato, cada qual pode ser usado como o reforçador principal, sozinho ou em adição com quantidades menores de outros reforçadores ou polímeros como o co-reforçador.

É mais preferido que o reforçador seja selecionado do grupo que consiste de: tripolifosfato de sódio, carbonato, silicato de sódio e zeólito
25 4A e zeólito com alumínio máximo P.

A composição pode conter alvejantes e ativadores de peroxigênio (por exemplo, perborato ou percarbonato), por exemplo, TAED. A composição pode igualmente conter os catalisadores de metal de transição que são empregados no "modo de ar ou "modo de peroxila" como detalhado

extensamente na técnica anterior.

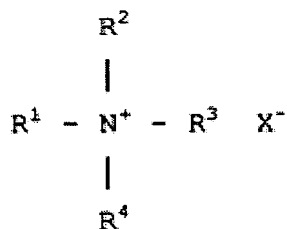
COMPOSTO CATIÔNICO

Quando a presente invenção é usada como um condicionador de tecido, ela necessita conter um composto catiônico.

5 Mais preferidos são compostos de amônio quaternário.

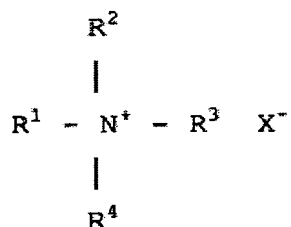
É vantajoso se o composto de amônio quaternário for um composto de amônio quaternário que tem pelo menos uma cadeia alquila C₁₂-C₂₂.

10 Prefere-se se o composto de amônio quaternário tenha a seguinte fórmula:



15 Em que R¹ é uma cadeia alquila ou alquenila corrente C₁₂ a C₂₂; R², R³ e R⁴ são selecionados independentemente das cadeias alquila C₁-C₄ e X⁻ é um ânion compatível. Um composto preferido deste tipo é o brometo de cetil trimetil de amônio quaternário do composto de amônio quaternário.

Uma segunda classe de materiais para o uso com a presente invenção é o composto de amônio quaternário que tem a seguinte fórmula:



20 em que R¹ e R² são selecionados independentemente da cadeia alquila ou alquenila C₁₂-C₂₂; R³ e R⁴ são selecionados independentemente das cadeias alquila C₁-C₄ e X⁻ é um ânion compatível.

Uma composição detergente de acordo com a reivindicação 1 em que a relação do material catiônico (ii) para o tensoativo aniônico (iv) é pelo menos 2:1.

5 Outros compostos de amônio quaternário apropriados são revelados na EP 0.239.910 (Procter and Gamble).

É preferido se a relação de tensoativo catiônico para o não iônico é de 1:100 para 50:50, mais preferivelmente 1:50 a 20:50.

O composto catiônico pode estar presente de 0,02% em peso a 20% em peso do peso total da composição.

10 Preferivelmente o composto catiônico pode estar presente de 0,05 % em peso a 15% em peso, uma faixa mais preferida da composição é 0,2 % em peso a 5% em peso, e mais preferivelmente a faixa da composição é 0,4% em peso a 2,5% em peso do peso total da composição.

15 Se o produto é um líquido prefere-se se o nível do tensoativo catiônico seja 0,05% em peso a 10% em peso do peso total da composição. Preferivelmente o composto catiônico pode estar presente de 0,2% em peso a 5% em peso, e mais preferivelmente 0,4% em peso a 2,5 % em peso do peso total da composição.

20 Se o produto é um sólido prefere-se se o nível do tensoativo catiônico seja 0,05% em peso a 15% em peso do peso total da composição. Uma faixa mais preferida da composição é 0,2% em peso a 10% em peso, e a faixa a mais preferida da composição é 0,9% em peso a 3,0% em peso do peso total da composição.

EXPERIMENTAL

25 Uma fibra elastomérica sintética foi escolhida que contem o elastano a 20%, um copolímero em bloco segmentado, baseado no poliuretano (segmento duro) e poliéster ou o poliéter (segmento mole).

O tecido foi co-fiado com náilon a 80%. Este tecido foi usado sem nenhum pré-tratamento (tecido 1) ou pré-irradiado na luz solar natural até

um nível total de irradiação de 10 MJ/m² (tecido 2). Isto exige tipicamente 10 dias inteiros de linha de secagem externa nas regiões com irradiação elevada de UV.

5 Ambos os tecidos foram lavados nos ciclos de quatro lavagens seguidas por uma irradiação de noite. As lavagens foram realizadas em uma máquina automática de carregador superior em temperatura ambiental com uma entrada de 45 l 2^oFH (2: 1 Ca: Mg) água. Uma carga do reator de 1,5 quilogramas de algodão foi incluída. 1,5 g/l de OMO brasileiro MATM foram dosados não contendo nenhum antioxidante (controle), 0,02% de 2,6-terc-
10 butil-4-metilfenol (BHT) ou 0,02% de 4,4'-isopropilideno bis (2,6 dimetilfenol) (IPDMP) (CAS 5613-46- 7). A irradiação foi realizada esteiras com uma intensidade de UV de cerca de 20 W/m². A duração total da irradiação foi de 12 horas com intervalos de 30 minutos com uma irradiação de 15 minutos seguida em uma fase de descanso de 15 minutos.

15 Os tecidos de teste foram monitorados regularmente para mecanicamente falhar, isto é, perda da elasticidade devido ao travamento das fibras elastoméricas. O nível de antioxidante total foi determinado adicionalmente após 6 ciclos (24 lavagens e 6 ciclos de irradiação) e para o tecido 2 igualmente no último estágio. A determinação foi feita extraindo o
20 antioxidante em álcool etílico seguido pela determinação espectrofotométrica usando um ensaio descrito por C. Rice-Evans et al (Free Radical Biol. & Med, 26 (9/10), 1231-1237 (1999)).

25 Os resultados da análise mostram que ambos os antioxidantes atrasam o envelhecimento natural da fibra elastomérica, entretanto, IBDMP é muito mais eficiente porque acumula concentrações elevadas de antioxidante protetor sob condições de tensão oxidativa severa (tabela 1 e 2).

Tabela 1: Proteção sobre o novo tecido (tecido 1)

Condição	Nível de antioxidante após 6 ciclos (mmol/kg)	Falha mecânica
Novo tecido	3,0*	
Controle	1,3	25 ciclos
BHT	2,2	> 30 ciclos
IBDMP	2,7	> 30 ciclos

*não lavado

Tabela 2: Proteção sobre o tecido pré-irradiado (tecido 2).

Condição	Nível de antioxidante (mmol/kg) após 6 ciclos	Nível de antioxidante (mmol/kg) após 26 ciclos	Falha mecânica
Novo tecido	0,2*		
Controle	0,04	0 (17 ciclos)	17 ciclos
BHT	0,1	0,2 (27 ciclos)	> 30 ciclos
IBDMP	1,6	1,0 (27 ciclos)	> 30 ciclos

* não lavado

5

ESTABILIDADE

1) 0,44g de 2, 6-Di-terc-butil-4-metilfenol foi dissolvido em 50g e etanol. 5g da solução antioxidante etanólica foi pulverizada então em 100g do pó detergente em um instrumento de tambor giratório. O pó resultante foi espalhado finamente em uma bandeja e deixado em atmosfera aberta por 60 minutos para que o álcool etílico evapore.

10

2) Quanto para o (1) com o 0,525g de 2, 4, 6-Tri-terc-butilfenol em 50g de etanol, substituindo 0,44g de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol dissolvido em 50g de etanol.

15

3) Quanto para o (1) com 0,413g de 2,6-Di-terc-butilfenol em 50 g de etanol, substituindo 0,44g de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol dissolvido em 50g de etanol.

4) Quanto para o (1) com 0,272g de 2,4,6-Trimetilfenol em 50 g de etanol, substituindo 0,44g de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol dissolvido em 50 g de etanol.

5) Quanto para o (1) com 0,525g de 2,6-Di-terc-butil-4-sec-butilfenol em 50 g de etanol, substituindo 0,44g de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol dissolvido em 50g de etanol.

6) Quanto para o (1) com 0,525g de 2,6-Di-terc-butil-4-etilfenol em 50 g de etanol, substituindo 0,44g de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol dissolvido em 50g de etanol.

7) Quanto para o (1) com 0,473g de 3,5-Di-terc-butil-4-hidroanisol em 50 g de etanol, substituindo 0,44g de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol dissolvido em 50g de etanol.

8) Quanto para o (1) com 0,568g de 4,4'-Isopropilidenobis (2,6- dimetilfenol) no em 50 g de etanol, substituindo 0,44g de 2,6-Di-terc-butil-4-metilfenol dissolvido em 50g de etanol.

9) TESTE DE ARMAZENAMENTO

Amostras de 7g de teste separadas do pó resultante foram pesadas então separadamente nos frascos de 30ml de vidro e armazenados abertos a 37°C e 70%RH. As amostras foram removidas do armazenamento após 7 semanas. A amostra armazenada foi dissolvida em acetonitrila, filtrada e analisada pelo teor de antioxidante residual por HPLC.

Tabela 3: Teste da estabilidade sob armazenamento

Exemplo nº	Antioxidante	% restante (7 semanas)
1	2,6-di-terc-butil-4-metilfenol	9
2	2,4,6-tri-terc-butilfenol	28
3	2,6-di-terc-butilfenol	18
4	2,4,6-trimetilfenol	19
5	2,6-di-terc-butil-4-sec-butilfenol	32
6	2,6-di-terc-butil-4-etilfenol	22
7	3,5-di-terc-butil-4-hidroanisol	0
8	4,4'-isopropilidenobis(2,6-dimetilfenol)	63

7. Composição de para tratamento de roupa a lavar de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o antioxidante é 4,4'-isopropildenobis(2,6-dimetilfenol).

5 8. Método para tratamento de um têxtil, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(1) tratar um têxtil com uma solução aquosa do antioxidante como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, a solução aquosa compreendendo de 0,01 a 1000 ppm do antioxidante e de 0,2 g/l a 3 g/l de um tensoativo; e,

10 (ii) enxaguar e secar o têxtil.

9. Método para tratamento de um têxtil de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a solução aquosa tem uma intensidade iônica de 0,001 a 0,5.

15 10. Vestimenta, caracterizada pelo fato de que é tratada de acordo com a reivindicação 8 ou 9.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO PARA TRATAMENTO DE ROUPA A LAVAR,
MÉTODO PARA TRATAMENTO DE UM TÊXTIL, E, VESTIMENTA”

5 A presente invenção fornece antioxidantes que são facilmente depositados sob elastômeros e são também mais estáveis em formulação que espécies monofenólicas.