



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 274 464**

⑤① Int. Cl.:
C11D 3/39 (2006.01)
C11D 3/395 (2006.01)
C11D 3/50 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/30 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **04739293 .1**
⑧⑥ Fecha de presentación : **21.05.2004**
⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1631654**
⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2006**

⑤④ Título: **Composición blanqueadora.**

③⑩ Prioridad: **09.06.2003 GB 0313246**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

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

⑦② Inventor/es: **Van Asten, Adrianus, Cornelis;**
Ouwendijk-Vrijenhoek (nee Ouwendijk), Maartje;
Sonmezer, Derdiyok y
Veerman, Simon, Marinus

⑦④ Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 274 464 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición blanqueadora.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a la mejora de composiciones blanqueadoras que están sustancialmente exentas de compuestos de peroxilo.

10 Antecedentes de la invención

El uso de catalizadores blanqueadores para la eliminación de manchas se ha desarrollado durante los últimos años. El reciente descubrimiento de que algunos catalizadores son capaces de blanquear eficazmente en ausencia de una fuente de peroxilo añadido se ha convertido recientemente en el foco de cierto interés, por ejemplo en los documentos: WO9965905; WO0012667; WO0012808; WO0029537, y, WO0060045.

Del documento WO9839406 se conocen composiciones blanqueadoras que comprenden terpenos como perfumes y catalizadores de metales de transición.

La duración de almacenamiento de un producto se puede considerar como el período de tiempo durante el cual el producto se puede almacenar mientras sigue reteniendo su calidad requerida. Una duración de almacenamiento satisfactoria es en muchos casos un factor crucial para el éxito de un producto comercial. Un producto con una corta duración de almacenamiento generalmente exige que el producto se haga en pequeños lotes y se venda rápidamente al consumidor. También es una preocupación para los propietarios de una marca con una corta duración de almacenamiento que el consumidor use el producto dentro de su duración de almacenamiento pues en caso contrario el consumidor se puede inclinar a cambiar a un producto similar de otra marca. En contraste, un producto similar con una larga duración de almacenamiento se puede hacer en grandes lotes, se puede mantener en almacenamiento durante un período de tiempo más largo y el período de tiempo en el que un consumidor almacena el producto no es una gran preocupación para los propietarios de una marca en particular.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición blanqueadora por el aire que tiene propiedades de almacenamiento mejoradas.

Resumen de la invención

Se ha descubierto que algunos componentes degradan por sí mismos y/o reducen la actividad de los catalizadores blanqueadores a lo largo de un período de tiempo. Se ha descubierto que, seleccionando cuidadosamente ciertos componentes, se mejora la estabilidad de una composición blanqueadora, que está sustancialmente exenta de blanqueador de peróxigeno o de un sistema basado en peróxido o que genera peroxilo. La presente invención tiene particular utilidad en composiciones blanqueadoras líquidas comerciales.

La presente invención proporciona una composición blanqueadora que comprende:

- (a) una sustancia orgánica que forma un complejo con un metal de transición para blanquear un sustrato con oxígeno atmosférico, proporcionando la composición blanqueadora, tras adición a un medio acuoso, un medio blanqueador acuoso sustancialmente exento de blanqueador de peróxigeno o de un sistema blanqueador basado en peróxido o que genera peroxilo,
- (b) entre 0,001 y 3% p/p de una composición de perfume, comprendiendo dicha composición de perfume al menos 0,01% en peso de un perfume de terpeno, y
- (c) un antioxidante en el intervalo de 0,0001 a 20% p/p,
- (d) los vehículos e ingredientes adjuntos de equilibrio hasta el 100% p/p de la composición blanqueadora total.

La expresión “sustancialmente exenta de blanqueador de peróxigeno o de un sistema blanqueador basado en peróxido o que genera peroxilo” se debería interpretar dentro del espíritu de la invención. Se prefiere que la composición tenga un contenido de compuestos de peroxilo presentes lo más bajo posible. Se prefiere que la formulación blanqueadora contenga menos de 1% p/p de concentración total de perácido o peróxido de hidrógeno o fuente del mismo, preferiblemente que la formulación blanqueadora contenga menos de 0,3% p/p de concentración total de perácido o peróxido de hidrógeno o fuente del mismo, lo más preferiblemente la composición blanqueadora está exenta de perácido o peróxido de hidrógeno o fuente del mismo. Además, se prefiere que la presencia de hidroperóxidos de alquilo se mantenga al mínimo en la composición blanqueadora que comprende el ligando o complejo de la presente invención.

La presente invención se extiende a un procedimiento de blanqueo de un sustrato/textil con una composición de la presente invención. El procedimiento comprende las etapas de tratar un sustrato con la composición blanqueadora en un medio acuoso, aclarar el sustrato y secar el sustrato.

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

Descripción detallada de la invención

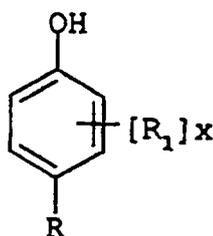
5 Antioxidante

La composición blanqueadora de la presente invención comprenderá una cantidad eficaz del antioxidante. Una cantidad eficaz de un antioxidante está en el intervalo 0,001 a 20% p/p dependiendo de la naturaleza del antioxidante y del propósito subsidiario del antioxidante, por ejemplo como vehículo o disolvente. Preferiblemente el antioxidante está presente en el intervalo de 0,001 a 2% p/p. Cuando está presente un antioxidante fenólico, se prefiere que el antioxidante fenólico esté presente en el intervalo de 0,0001 a 3% p/p de la composición. Cuando está presente un antioxidante de amina, se prefiere que el antioxidante de amina esté presente en el intervalo de 0,0001 a 20% p/p de la composición.

15 Antioxidantes son sustancias según se describen en Kirk-Othmers (Vol 3, pág. 424) y en Uhlmans Encyclopedia (Vol 3, pág. 91).

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

20



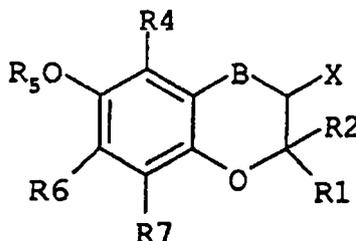
25

30

en la que R es alquilo C₁-C₂₂ lineal o ramificado, preferiblemente metilo o alquilo C₃-C₆ ramificado; alcoxi C₃-C₆, preferiblemente metoxi; R₁ es alquilo C₃-C₆ ramificado, preferiblemente *terc*-butilo; x es 1 ó 2. Se prefieren compuestos fenólicos con impedimento estérico como antioxidante.

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

40



45

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

55 Otros antioxidantes adecuados se encuentran entre los siguientes. Un derivado de α -tocoferol, beta-tocoferol, gamma-tocoferol, delta-tocoferol, ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (TroloxTM).

Se pueden usar antioxidantes/agentes de barrido de radicales tales como ácido ascórbico (vitamina C) y sus sales, tocoferol (vitamina E), sorbato de tocoferol, otros ésteres de tocoferol, ácidos hidroxibenzoicos butilados y sus sales, ácido gálico y sus ésteres alquílicos, especialmente galato de propilo, ácido úrico y sus sales y ésteres alquílicos, ácido sórbico y sus sales, los ésteres ascorbólicos de ácidos grasos, aminas (por ejemplo N,N-dietilhidroxilamina, aminoguanidina, alcoholes de amina), compuestos de sulfhidrilo (por ejemplo glutatión), y ácido dihidroxifumárico y sus sales.

65 Ejemplos no limitantes de antioxidantes adecuados para uso en la presente invención incluyen fenoles *entre otros* 2,6-di-*terc*-butilfenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, mezclas de 2- y 3-*terc*-butil-4-metoxifenol y otros ingredientes que incluyen galato de propilo, *terc*-butilhidroquinona, derivados de ácido benzoico tales como ácido metoxibenzoico, ácido metilbenzoico, ácido diclorobenzoico, ácido dimetilbenzoico, 5-hidroxi-2,2,4,6,7-pentametil-2,3-dihidro-

1-benzofuran-3-ona, 5-hidroxi-3-metileno-2,2,4,6,7-pentametil-2,3-dihidro-1-benzofurano, 5-benciloxi-3-hidroximetil-2,2,4,6,7-pentametil-2,3-dihidro-1-benzofurano, 3-hidroximetil-5-metoxi-2,2,4,6,7-pentametil-2,3-dihidro-1-benzofurano, vitamina C (ácido ascórbico), y etoxiquina (1,2-dihidro-6-etoxi-2,2,4-trimetilquinolina) comercializado con la marca Raluquin™ por la compañía Raschig™.

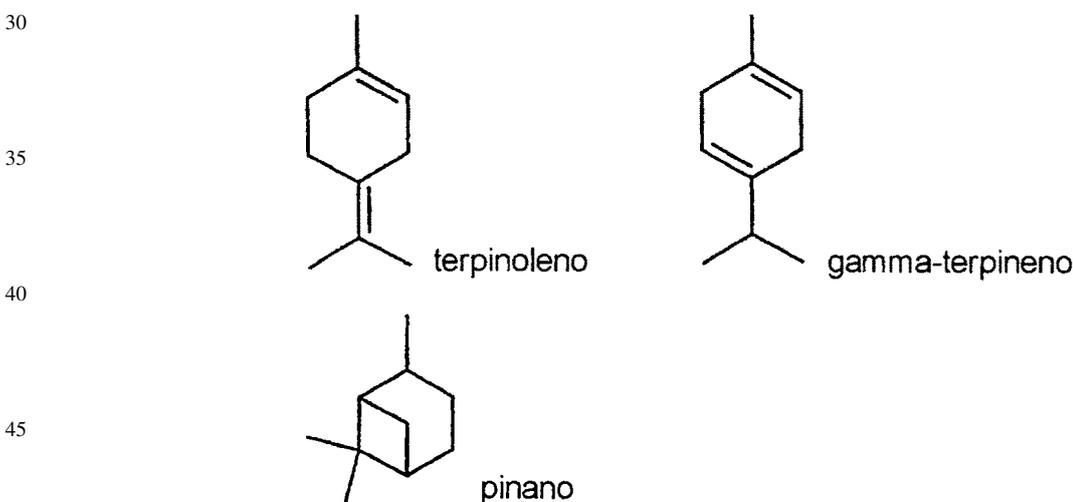
5 Los antioxidantes preferidos para uso en la presente invención incluyen 2,6-di-*tert*-butilhidroxitolueno (BHT), α -tocoferol, hidroquinona, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, 2,6-di-*tert*-butilhidroquinona, 2-*tert*-butilhidroquinona, *tert*-butilhidroxianisol, ácido lignosulfónico y sales del mismo, ácido benzoico y derivados del mismo, como ácidos benzoicos alcoxilados, como por ejemplo, ácido trimetoxibenzoico (TMBA), ácido toluico, catecol, *tert*-butilcatecol, 10 bencilamina, alcoholes de amina, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-*tert*-butilfenil)butano, galato de N-propilo o mezclas de los mismos y altamente preferido es di-*tert*-butilhidroxitolueno. De los alcoholes de amina se prefieren 2-amino-2-metil-1-propanol, tri-etanolamina, tri-metanolamina, mono-etanolamina, di-etanolamina.

15 Se pueden usar mezclas de antioxidantes y en particular mezclas que tienen efectos antioxidantes sinérgicos, según se encuentran, por ejemplo, en el documento WO 02/072746.

Perfumes de terpeno

20 La composición blanqueadora de la presente invención comprende entre 0,001 y 3% p/p de una composición de perfume, preferiblemente entre 0,1 y 2% p/p de una composición de perfume. La composición de perfume puede ser perfume 100% de terpeno pero generalmente la composición de perfume es una mezcla compleja de perfumes de otras clasificaciones de perfumes diferentes, por ejemplo terpenos y cetonas; a este respecto, la composición de perfume comprende al menos 0,01% en peso de un perfume de terpeno. A niveles más altos de perfume de terpeno tiene mayor 25 importancia del antioxidante, por ejemplo al menos 0,1, 1,0% en peso y 5% en peso de un componente de perfume de terpeno de la composición de perfume. La presente invención tiene particular utilidad con los siguientes componentes de perfume de terpeno, pero no se limita a ellos.

Perfumes de terpeno



El catalizador de blanqueo

50 Últimamente se ha encontrado que las manchas oleosas se blanquean en la presencia de catalizadores de metales de transición seleccionados en la ausencia de una fuente de peróxido añadida. El blanqueo de una mancha oleosa en la ausencia de una fuente de peróxido añadida se ha atribuido al oxígeno obtenido del aire.

55 Si bien es cierto que el blanqueo se efectúa por el oxígeno proporcionado por el aire, la vía por la que el oxígeno desempeña un papel en el proceso está llegando a ser entendida. A este respecto se usa la expresión "blanqueo por el aire".

60 Se ha concluido a partir de la investigación que el blanqueo de un cromóforo en una mancha oleosa se efectúa por productos formados por oxidación adventicia de componentes en la mancha oleosa. Estos productos, hidroperóxidos de alquilo, son generados naturalmente por autooxidación de la mancha oleosa y los hidroperóxidos de alquilo junto con el catalizador de metal de transición sirven para blanquear cromóforos en la mancha oleosa. Los hidroperóxidos de alquilo (ROOH) generalmente son menos reactivos que otras especies peroxídicas, por ejemplo, perácidos (RC (O)OOH), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), percarbonatos y perboratos. A este respecto, la frase "para blanquear un 65 sustrato con oxígeno atmosférico" es sinónima de "para blanquear un sustrato por vía de oxígeno atmosférico" porque es el oxígeno del aire el que proporciona el compuesto blanqueador usado por el catalizador para blanquear la mancha del sustrato.

ES 2 274 464 T3

El catalizador de blanqueo por sí mismo se puede seleccionar entre un amplio intervalo de complejos de metales de transición de moléculas orgánicas (ligandos). En composiciones típicas de lavado el nivel de la sustancia orgánica es tal que el nivel en uso está de 0,05 μM a 50 mM, con niveles en uso preferidos para operaciones de lavado doméstico que caen en el intervalo de 1 a 100 μM . En procedimientos de blanqueo textil industrial se pueden desear y aplicar niveles más altos.

Moléculas orgánicas adecuadas (ligandos) para formar complejos y complejos de los mismos se encuentran por ejemplo en los documentos:

GB 9906474.3; GB 9907714.1; GB 98309168.7;

GB 98309169.5; GB 9027415.0 y GB 9907713.3;

DE 19755493; EP 999050; WO-A-9534628; EP-A-458379;

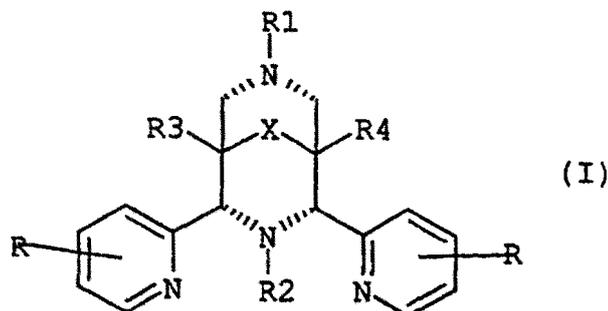
EP 0909809; patente de Estados Unidos 4.728.455;

WO-A-98/39098; WO-A-98/39406, WO 9748787, WO 0029537;

WO 0052124, y WO 0060045 cuyos complejos y los precursores de molécula orgánica (ligando) se incorporan por referencia al presente documento. Un ejemplo de un catalizador preferido es un complejo de metal de transición de ligando MeN4Py (N,N-bis(piridin-2-il-metil)-1,1-bis(piridin-2-il)-1-aminoetano).

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

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



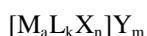
en la que cada R se selecciona independientemente entre: hidrógeno, F, Cl, Br, hidroxilo, alquilo_{C₁-C₄}-O-, -NH-CO-H, -NH-CO-alquilo_{C₁-C₄}, NH₂, -NH-alquilo_{C₁-C₄}, y alquilo_{C₁-C₄};

R₁ y R₂ se seleccionan independientemente entre:

alquilo_{C₁-C₄}, arilo_{C₆-C₁₀}, y, un grupo que contiene un heteroátomo capaz de coordinarse a un metal de transición, en el que al menos uno de R₁ y R₂ es el grupo que contiene el heteroátomo;

R₃ y R₄ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo_{C₁-C₈}, alquil_{C₁-C₈}-O-alquilo_{C₁-C₈}, alquil_{C₁-C₈}-O-arilo_{C₆-C₁₀}, arilo_{C₆-C₁₀}, hidroxialquilo_{C₁-C₈}, y -(CH₂)_nC(O)OR₅ en la que R₅ se selecciona independientemente entre: hidrógeno, alquilo_{C₁-C₄}, n es de 0 a 4, y mezclas de los mismos; y X se selecciona entre C=O, -[C(R₆)₂]_y- en la que Y es de 0 a 3 cada R₆ se selecciona independientemente entre hidrógeno, hidroxilo, alcoxi_{C₁-C₄} y alquilo_{C₁-C₄}.

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



en la que:

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

ES 2 274 464 T3

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

5 X representa un compuesto de coordinación seleccionado entre aniones mono, bi y tri cargados y cualquier molécula neutra que pueda coordinarse con el metal de manera mono, bi o tridentada;

Y representa cualquier ión conjugado no coordinado;

a representa un número entero de 1 a 10;

10

k representa un número entero de 1 a 10;

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

15

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

Vehículos e ingredientes adjuntos de equilibrio

20 Éstos generalmente son tensioactivos, agentes que mejoran la detergencia, agentes espumantes, agentes anti-espumantes, disolventes y enzimas. El uso y las cantidades de estos componentes son tales que la composición de blanqueo funciona dependiendo de factores económicos, factores medioambientales y uso de la composición blanqueadora.

25 El catalizador de blanqueo por aire se puede usar en una composición detergente específicamente adecuada para propósitos de blanqueo de manchas, y esto constituye un segundo aspecto de la invención. A este respecto, 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, referido a 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 puede contener adicionalmente compuestos detergentes anfóteros o de iones conjugados, pero 30 esto no se desea normalmente debido a su coste relativamente alto. La composición detergente enzimática según la invención generalmente se usará como una dilución en agua de aproximadamente 0,05 a 2%.

35 En general, los tensioactivos aniónicos y no iónicos del sistema tensioactivo se pueden elegir 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 Edición., Editorial Carl Hauser, 1981.

40 Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que se pueden usar 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 tanto solo como con óxido de propileno. Compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquilC₆-C₂₂fenol con óxido de etileno, generalmente 5 a 25 EO, es decir 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula y los productos de condensación de alcoholes alifáticos C₈-C₁₈ primarios o secundarios lineales o ramificados con óxido de etileno, 45 generalmente 5 a 40 EO.

50 Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que se pueden usar son habitualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la porción alquilo de radicales acilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y de potasio, especialmente los que se obtienen sulfatando alcoholes superiores C₈-C₁₈, producidos por ejemplo a partir de aceite de sebo o de coco, alquilC₉-C₂₀benceno sulfonatos de sodio y de potasio, particularmente alquilC₁₀-C₁₅bencenosulfonatos secundarios lineales de sodio; y alquilgliceriléter sulfatos de sodio, especialmente los éteres de alcoholes superiores derivados de sebo o de aceite de coco y los alcoholes sintéticos derivados de petróleo. Los 55 compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquilC₁₁-C₁₅bencenosulfonatos de sodio y alquilC₁₂-C₁₈sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos tales como los que se describen en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestra resistencia a la precipitación por sales, los tensioactivos de alquilpoliglicósidos que se describen en el documento EP-A-070 074, y alquilmonoglicósidos.

60 Son sistemas tensioactivos preferidos mezclas de materiales detergentes activos aniónicos con no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos que se indican en el documento EP-A-346 995 (Unilever). Especialmente preferido es el sistemas tensioactivo que es una mezcla de una sal de metal alcalino de sulfato de alcohol primario C₁₆-C₁₈ junto con alcohol primario C₁₂-C₁₅ etoxilado con 3-7 EO.

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

ES 2 274 464 T3

Un experto en la técnica apreciará que algunos compuestos adventicios de peroxilo pueden estar en la composición pero es muy preferido que la composición blanqueadora de la presente invención tenga presente menos de 1%, preferiblemente menos de 0,1%, lo más preferiblemente menos de 0,01%, de un compuesto de peroxilo. Estos peroxilos adventicios son predominantemente hidroperóxidos de alquilo formados por autooxidación de los tensioactivos.

5

La composición detergente puede tomar cualquier forma física adecuada, tal como un polvo, composición granular, hoja para secadora por volteo, comprimidos, una pasta o un gel anhidro.

La composición puede contener enzimas adicionales según se encuentra en el documento WO 01/00768 A1 página 15, línea 25 a página 19, línea 29, cuyos contenidos se incorporan por referencia al presente documento.

Pueden estar presentes agentes mejoradores de detergencia, polímeros y otras enzimas como ingredientes opcionales según se encuentra en el documento WO 0060045.

También pueden estar presentes agentes mejoradores de detergencia adecuados como ingredientes opcionales según se encuentra en el documento WO 0034427.

La composición de la presente invención se puede usar para limpieza de ropa, limpieza de superficies duras (incluso limpieza de sanitarios, superficies de trabajo en la cocina, suelos, lavado mecánico de vajilla, etc.). Según se sabe generalmente en la técnica, también se emplean composiciones blanqueadoras en el tratamiento de aguas residuales, blanqueo de pasta durante la fabricación del papel, fabricación de cuero, inhibición de transferencia de color, elaboración de productos alimenticios, blanqueo de almidón, esterilización, blanqueado en preparaciones de higiene oral y/o desinfección de lentes de contacto.

En el contexto de la presente invención, el blanqueo se debería entender en lo que se refiere generalmente a la decoloración de manchas o de otros materiales unidos o asociados a un sustrato. Sin embargo, se considera que la presente invención se puede aplicar donde un requisito sea la eliminación y/o neutralización por una reacción de blanqueo oxidativo de malos olores o de otros componentes indeseables unidos o asociados de otra forma a un sustrato. Además, en el contexto de la presente invención el blanqueo se ha de entender como que está restringido a cualquier mecanismo o procedimiento de blanqueo que no requiera la presencia de luz o de activación por la luz.

Formulación líquida

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

Hay muchas formulaciones líquidas comerciales para detergentes y acondicionadores de aclarado y otros productos líquidos que se pueden mejorar confiriendo una capacidad blanqueadora a la formulación líquida. Como será evidente para un experto en la técnica, la presente invención es aplicable a formulaciones líquidas conocidas y a formulaciones líquidas que se hayan de desarrollar.

El nivel del catalizador en una composición blanqueadora comercial es de 0,0001 a 0,6% p/p, preferiblemente 0,001 a 0,15% p/p, lo más preferiblemente 0,01 a 0,1% p/p. Los autores de la presente invención han encontrado que el nivel del catalizador es óptimo entre 0,03 y 0,09% p/p en la composición blanqueadora comercial.

La presente composición se extiende a composiciones y formulaciones líquidas tanto isotrópicas como complejas de las que se da a continuación una breve descripción. Algunas formulaciones isotrópicas se denominan líquidos en "micro-emulsión" que son transparentes y termodinámicamente estables en un intervalo específico de temperatura. La formulación en "micro-emulsión" puede ser emulsión agua en aceite o aceite en agua. Algunas formulaciones líquidas son macro-emulsiones que no son transparentes ni isotrópicas. Las emulsiones se consideran meta-estables. Composiciones concentradas, transparentes que contienen activos suavizantes de materiales textiles han sido descritas en los documentos WO 98/08924 y WO 98/4799, ambos de Procter & Gamble. Composiciones de este tipo comprenden acondicionadores de materiales textiles biodegradables. Sin embargo, ambos documentos describen composiciones que comprenden disolventes miscibles con agua que no forman micro-emulsiones de agua en aceite. Composiciones transparentes acondicionadoras de materiales textiles también se han descrito en los documentos EP 730023 (Colgate Palmolive), WO 96/19552 (Colgate Palmolive), WO 96/33800 (Witco Co.), WO 97/03170 (Procter & Gamble), WO 97/03172 (Procter & Gamble), WO 97/03169 (Procter & Gamble), US 5492636 (Qesot Int.) y US 5427697 (Procter & Gamble). Formulaciones líquidas de la presente invención pueden contener por ejemplo: compuestos cuaternarios monoetoxi; AQAs y bis-AQAs; amidas catiónicas, ésteres catiónicos; compuestos cuaternarios amino/diamino; glucamida; óxidos de amina; polietileniminas etoxiladas; polímeros de mejora de la forma de polímeros basados en aminas lineales, por ejemplo bis-hexametilentriamina; poliaminas por ejemplo polímeros TETA, TEPA o PEI.

El líquido puede estar contenido dentro de una bolsita según se encuentra en el documento WO 02/068577.

Lo siguiente es un ejemplo de una composición blanqueadora líquida a la que se puede añadir una sustancia orgánica que forma un complejo con un metal de transición para blanquear un sustrato con oxígeno atmosférico junto

ES 2 274 464 T3

con antioxidante adicional si se requiere. La composición de perfume según se encuentra en el siguiente ejemplo comprende al menos 0,01% en peso de un perfume de terpeno.

Ingrediente	% en peso
Tensioactivo no iónico	26,6
Monopropilenglicol	5,5
Premezcla de pigmento	0,017
Glicerol	21,36
Monoetanolamina	7,56
Ácido graso oleico	13,10
Agua	Hasta 100
Alquilbenceno sulfonato lineal	20,1
Perfume	1,6
Enzima proteasa	1,0

Los siguientes son ejemplos adicionales de formulaciones líquidas comerciales a las que se puede incorporar la presente invención: Wisk[®] líquido EE.UU. 1999, Omo[®] líquido NL, 1999, OMO[®] líquido Brasil, 1999, y acondicionador de aclarado (Robijn^{MC} - NL). A este respecto, se añade este catalizador y se ajusta el nivel de antioxidante juntamente con la composición de perfume.

Lo siguiente es un ejemplo adicional de una formulación líquida comercial a la que se puede incorporar la presente invención añadiendo el catalizador y el nivel apropiado de antioxidante y de composición de perfume. La formulación líquida comercial tiene un pH de 7.

Citrato sódico:	3,2%
Polipropilenglicol:	4,75%
Ácido LAS:	5,6%
NI 25 9 EO:	6,6%
LES (tensioactivo aniónico):	10,5%
Bórax:	2,30%
Sorbitol:	3,35%
Alcosperce 725:	0,30%
Ácido graso de coco:	0,73%
Monoetanolamina:	0,20%
Blanqueador óptico:	0,125%
Savinase/lipex	
Perfume/colorante	

ES 2 274 464 T3

Lo más preferido es que cuando el catalizador esté en una composición líquida, la composición líquida tenga un pH de 7 o por debajo, independientemente de si los perfumes y/o antioxidantes estén presentes o no.

Parte experimental

5

Se usó el siguiente catalizador (componente de blanqueo) en los experimentos dicloruro de 9,9-dihidroxi-2,4-di-(2-piridil)-3-metil-7-(piridin-2-il-metil)-3,7diazabicyclo[3.3.1]nonano-1,5-dicarboxilato de Hierro (II) que se preparó como se describe por Heidi Borzel, Peter Comba, Karl S. Hagen, Yaroslav D. Lampeka, Achim Lienke, Gerald Linti, Michael Merz, Hans Pritzkow, Lyudmyla V. Tsybmal en *Inorganica Chimica Acta* 337 (2002) 407 - 419. El documento WO 0248301 proporciona detalles de la síntesis de compuestos similares.

10

Composiciones líquidas que contienen 0,06% p/p de un componente de blanqueo y 0,03 a 0,06% p/p de componentes individuales de perfume se almacenan en viales de vidrio durante 14 días a 37°C en un armario.

15

Las actividades del componente de blanqueo se determinaron a 40°C en un H₂O₂ que contenía tampón de pH 7 de NaH₂PO₄.H₂O y Azul Ácido 45 (CAS N° 2861-02-01 como sustrato usando el siguiente protocolo.

20

Se diluyeron muestras de 70 mg de líquido se diluyeron en 10,0 ml de agua MilliQ. Se añadieron 45 µL de esta disolución a un análisis de 230 µL que contenía 20 mM de H₂O₂, 75 µM de Azul Ácido 45 y 54 mM de tampón de pH 7 de NaH₂PO₄.H₂O.

25

Las soluciones se mezclaron y se incubaron previamente durante 1 min a 40°C. Se midieron los cambios en absorbancia a 600 nm durante 8 min a 40°C usando un espectrofotómetro.

Los cambios absolutos en absorbancia se correlacionaron con las actividades obtenidas con muestras de calibración preparadas recientemente.

30

Se usaron las siguientes composiciones líquidas A y B para los experimentos de compatibilidad de perfume en las que se completó a 100% con agua.

Composición de líquido A

6% LAS

35

6% LESs 3 EO

6% No iónico 7 EO

40

0,016% Agente antibacteriano

3,35% Sorbitol

2,30% Bórax.10H₂O

45

4,75% Monopropilenglicol

0,75% NaOH

50

0,4% Enzimas

ph 7

55

Composición de líquido B

6% LAS

6% LESs 3 EO

60

6% No iónico 7 EO

0,016% Agente antibacteriano

65

3,35% Sorbitol

2,30% Bórax.10H₂O

ES 2 274 464 T3

4,75% Monopropilenglicol

0,75% NaOH

5 0,4% Enzimas

ph 7

TABLA 1

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

Componente de perfume (0,06%)	Líquido A y sin BHT Actividad (%)	Líquido A + 0,05% BHT Actividad (%)
Sin componente de perfume	42	-
Terpinoleno	3	65
Terpinegeno G	33	67

TABLA 2

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

Componente de perfume (0,06%)	Líquido B y sin BHT Actividad (%)	Líquido B + 0,05% BHT Actividad (%)
Sin componente de perfume	45	-
Terpinoleno	2	67
Terpinegeno G	33	66

TABLA 3

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

Componente de perfume (0,06%)	Líquido B Actividad (%)	Líquido B + 0,03 % de catalizador de blanqueo A y sin BHT. Actividad (%)	Líquido B + 0,03% de catalizador de blanqueo A y 0,05 % BHT. Actividad (%)
Terpinoleno	90	43	101
Terpinogeno G	100	98	92

REIVINDICACIONES

1. Una composición blanqueadora que comprende:

- (a) una sustancia orgánica que forma un complejo con un metal de transición para blanquear un sustrato con oxígeno atmosférico, proporcionando la composición blanqueadora, tras adición a un medio acuoso, un medio blanqueador acuoso sustancialmente exento de blanqueador de peróxido o de un sistema blanqueador basado en peróxido o que genera peróxido,
- (b) entre 0,001 y 3% p/p de una composición de perfume, comprendiendo dicha composición de perfume al menos 0,01% en peso de un perfume de terpeno, y
- (c) un antioxidante en el intervalo de 0,0001 a 20% p/p.
- (d) vehículos e ingredientes adjuntos de equilibrio hasta el 100% p/p de la composición blanqueadora total.

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

- (i) un antioxidante fenólico, estando presente el antioxidante fenólico en el intervalo de 0,0001 a 3% p/p; y
- (ii) un antioxidante de amina, estando presente el antioxidante de amina en el intervalo de 0,0001 a 20% en peso.

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

4. Una composición blanqueadora según la reivindicación 3, en la que el alcohol de amina se selecciona entre el grupo constituido por 2-amino-2-metil-1-propanol, tri-etanolamina, tri-metanolamina, mono-etanolamina, di-etanolamina y metilntranilato.

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

6. Una composición blanqueadora según la reivindicación 5, en la que el antioxidante se selecciona entre el grupo constituido por: 2,6-di-*terc*-butilhidroxitolueno, α -tocoferol, etoxiquina, ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico y ácido lignosulfónico.

7. Una composición blanqueadora según la reivindicación 6, en la que el antioxidante es 2,6-di-*terc*-butilhidroxitolueno.

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

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

10. Una composición blanqueadora según cualquier reivindicación precedente, en la que la composición blanqueadora es un líquido.

11. Una composición blanqueadora según cualquier reivindicación precedente, que comprende entre 0,1 y 2% p/p de una composición de perfume.

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

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

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

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

16. Una composición blanqueadora según cualquier reivindicación precedente, en la que el perfume de terpeno se selecciona entre el grupo constituido por: terpinoleno, gamma-terpineno, y pinano.

ES 2 274 464 T3

17. Un procedimiento de blanqueo de una mancha textil, que comprende las etapas de tratar un sustrato con la composición blanqueadora según se define en cualquier reivindicación precedente en un medio acuoso, aclarar el sustrato y secar el sustrato.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65