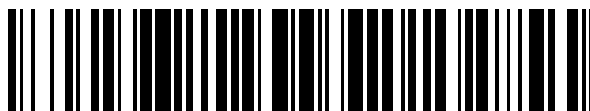


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 979**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2009 PCT/EP2009/050698**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2009 WO09112296**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2009 E 09718739 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **26.10.2016 EP 2252678**

54 Título: **Composición de tratamiento de colada**

30 Prioridad:

**14.03.2008 EP 08152742**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

**17.02.2017**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)  
Weena 455  
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**BACHELOR, STEPHEN, NORMAN y  
PARKER, ANDREW, PHILIP**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 379 979 T5

## DESCRIPCIÓN

Composición de tratamiento de colada

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones detergentes de colada añadidas al lavado y métodos para usarlas durante el ciclo de lavado de un procedimiento de colada del consumidor.

### 10 **Antecedentes**

Las ropas coloreadas son extremadamente comunes entre los consumidores. Para suprimir la suciedad en el lavado, las ropas son vigorosamente agitadas en agua con una formulación de lavado. Este procedimiento conduce al deterioro de las superficies de las ropas, lo que reduce su atractivo estético. El deterioro es particularmente un problema cuando se usan composiciones granulares de colada.

El documento WO 2007/11887 (Procter & Gamble) describe composiciones líquidas que comprenden un colorante de contraste y un agente abrillantador. El agente abrillantador es añadido para contrarrestar el efecto oscurecedor del colorante de contraste sobre la apariencia de la composición líquida. El agente abrillantador puede ser de naturaleza orgánica o inorgánica, siendo descritos vidrio o vidrio revestido con óxidos metálicos.

El documento US 4.051.046 (Procter & Gamble) describe composiciones detergentes que comprenden un tensioactivo y concentraciones bajas de un material en forma de partículas, sustancialmente soluble en agua, con una gama de 1 a 50 micrómetros para proporcionar ventajas a las telas. El documento describe también que el uso de materiales insolubles en agua, en forma de partículas, que tengan un diámetro medio de más de aproximadamente 50 micrómetros no aportarán las ventajas mencionadas a las telas.

### **Sumario de la invención**

30 Se ha encontrado que las partículas de  $\text{SiO}_2$  proporcionan un cuidado mejorado para los colores reduciendo el deterioro provocado por el lavado de telas.

La invención proporciona el uso de partículas esféricas de  $\text{SiO}_2$  escogidas de vidrio, que tienen un tamaño en el intervalo de 100 a 2.000 micrómetros, para reducir el deterioro a las telas que están siendo lavadas durante un procedimiento de lavado principal doméstico.

En el uso anteriormente mencionado, la partícula esférica de  $\text{SiO}_2$  se escoge de vidrio.

### **Descripción detallada de la invención**

40 La cantidad de componentes en la composición granular de tratamiento de colada expresada en la presente memoria descriptiva está en % p de la composición total, salvo que se establezca otra cosa.

45 Las partículas esféricas de  $\text{SiO}_2$ , deben tener una esfericidad (relación de ejes) de  $> 80\%$ , preferentemente  $> 94\%$ . La esfericidad (relación de ejes) es una medida de la relación de longitud/anchura, con valores en el intervalo de 0-1. La longitud es el eje más corto y la anchura es el eje más largo. Un círculo perfecto tiene un valor de la esfericidad de 1,0 y un rectángulo fino tiene valores que se aproximan a 0. Para calcular la esfericidad, se deben tomar imágenes de las partículas, preferentemente con un microscopio adecuado, por ejemplo, un Pharma Vision 830 disponible en la empresa Malvern®.

50 La partícula esférica de  $\text{SiO}_2$ , se escoge de vidrio.

El tamaño de la partícula esférica de  $\text{SiO}_2$ , es de 100 a 2.000 micrómetros, preferentemente 100 a 1.000 micrómetros, más preferentemente 100 a 500 micrómetros, por ejemplo, 100 a 200 micrómetros.

55 El tamaño de la partícula esférica de  $\text{SiO}_2$  se mide usando tamices graduados y es el que es retenido o pasa a través de estos tamices.

60 La partícula esférica de  $\text{SiO}_2$  comprende  $\text{SiO}_2$  a un nivel de 50 a 100% p, preferentemente de 55 a 100% p, más preferentemente de 65 a 100% p. Alternativamente, las partículas de  $\text{SiO}_2$  pueden contener otros componentes, de los que son ejemplos  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{MgO}$ . Si están siquiera presentes, los demás componentes están presentes preferentemente a un 45% p o menos, más preferentemente 35% p o menos, basado en el % p de la partícula de  $\text{SiO}_2$ .

### 65 Tensioactivo

La composición comprende entre 2 y 70% p de un tensioactivo, más preferentemente 10 a 30% p. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema tensioactivo pueden ser escogidos entre los tensioactivos descritos en la publicación "Surface Active Agents" Vol. 1, de Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 de Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents", publicada por la entidad Manufacturing Confectioners Company o en la publicación "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2nd Edn., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente, los tensioactivos usados están saturados.

Los compuestos detergentes no iónicos que pueden usarse incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquil-fenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno solo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub>-fenol/óxido de etileno, generalmente con 5 a 25 EO, es decir, 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula y los productos de condensación de alcoholes alifáticos de C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub> primarios o secundarios, lineales o ramificados, con óxido de etileno, generalmente 5 a 40 EO.

Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son habitualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la parte alquílica de los radicales acilos superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil-sulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes superiores de C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>, producidos, por ejemplo, a partir de aceite de sebo o coco, alquil C<sub>9</sub> a C<sub>20</sub>-benceno-sulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub>-benceno-sulfonatos lineales secundarios de sodio 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 del petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquil C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub>-benceno-sulfonatos de sodio y alquil C<sub>12</sub> a C<sub>13</sub>-sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos como los descritos en el documento EP-A-328177 (Unilever), que muestran resistencia a la desalación, los tensioactivos de alquil-polglicósidos descritos en el documento EP-A-070074 y alquil-monoglicósidos. Los sistemas tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos como detergentes no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos indicados en el documento EP-A-346995 (Unilever). Es especialmente preferido un sistema tensioactivo que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario de C<sub>15</sub> a C<sub>18</sub> junto con un etoxilato de 3 a 7 EO de alcohol primario de C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub>.

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

#### Mejoradores de la detergencia o agentes complejantes

La composición comprende de 1 a 50% p de un mejorador de la detergencia.

Los materiales mejoradores de la detergencia se pueden seleccionar entre 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales precipitantes, 3) materiales de intercambio de iones de calcio y 4) sus mezclas.

Es preferido que cuando se usa un mejorador de la detergencia inorgánico insoluble, por ejemplo, zeolita, el tamaño esté en el intervalo de 0,1 a 10 micrómetros (medido mediante el analizador de tamaño de partículas The Mastersizer 2000 usando difracción de láser de la empresa Malvern®).

Ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia, secuestrantes de calcio, incluyen polifosfatos de metales alcalinos como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos como ácido etilendiamino-tetracético.

Ejemplos de materiales precipitantes, mejoradores de la detergencia, incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio.

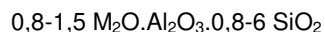
Ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia de intercambio de iones de calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos cristalinos o amorfos insolubles en agua, de los que las zeolitas son los ejemplos representativos mejor conocidos, por ejemplo, zeolita A, zeolita B (también conocida como zeolita P), zeolita C, zeolita X, zeolita Y y también el tipo zeolita P descrito en el documento EP-A-0.384.070.

La composición puede contener también 0-50% p de un agente mejorador de la detergencia o complejante como ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido alquil- o alqueniil-succínico, ácido nitrilotriacético o los otros mejoradores de la detergencia mencionados con posterioridad. Muchos mejoradores de la detergencia son también agentes estabilizantes del blanqueo debido a su capacidad para complejar iones metálicos.

La zeolita y el carbonato (incluido el bicarbonato y sequicarbonato) son los mejoradores de la detergencia preferidos.

La composición puede contener como mejorador de la detergencia un aluminosilicato cristalino, preferentemente un

aluminosilicato de metal alcalino, más preferente un aluminosilicato de sodio. Éste está presente normalmente a un nivel de menos de 15% p. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:



en la que M es un catión monovalente, preferentemente sodio. Estos materiales contienen algo de agua de enlace y es necesario que tengan una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO<sub>2</sub> en la fórmula anterior. Pueden ser preparados fácilmente mediante una reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como está ampliamente descrito en la bibliografía. La relación de tensoactivos a aluminosilicato (cuando está presente) es preferentemente mayor que 5:2, más preferentemente mayor que 3:1.

De forma alternativa o adicional a los mejoradores de detergencia de aluminosilicatos, pueden usarse mejoradores de la detergencia de fosfatos. En esta técnica el término "fosfato" abarca especies de difosfato, trifosfato y fosfonato. Sin embargo, la composición comprende menos de 1% p de estos mejoradores de la detergencia de fosfatos. Preferentemente, la formulación detergente de colada es una formulación detergente de colada con mejoradores que no son de fosfatos.

Otras formas de mejoradores incluyen silicatos, como silicatos solubles, metasilicatos o silicatos en capas (por ejemplo, SKS-6 de la empresa Hoechst).

Se ha encontrado también que la presencia de un mejorador de la detergencia inorgánico, en particular un zeolita u otros materiales inorgánicos insolubles en forma de partículas contribuye al desgaste de las telas bajo las condiciones de lavado. El uso de partículas esféricas de SiO<sub>2</sub> mejora este problema.

#### Agente de sombreado

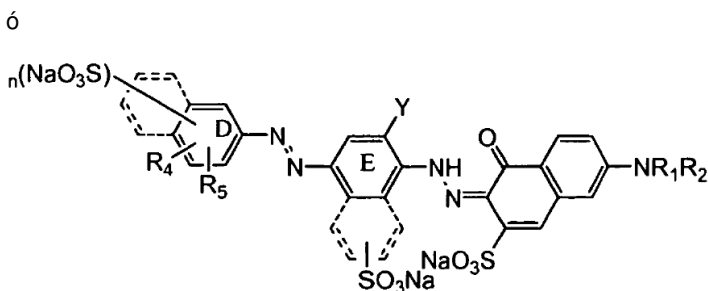
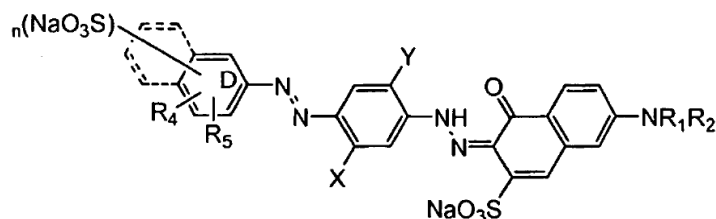
La composición granular de tratamiento de colada comprende preferentemente un agente de sombreado azul o violeta en el intervalo de 0,0001 a 0,01% p. Los agentes de sombreado reducen la percepción del deterioro en muchas vestimentas coloreadas y aumentan la blancura de las vestimentas blancas.

Los agentes de sombreado se seleccionan preferentemente entre colorantes azules y violetas del tipo de disolventes dispersos básicos, directos y ácidos citados en el índice de colores (Society of Dyers and Colourists [Sociedad de Teñidores y Coloristas] y American Association of Textile Chemists and Colorists 2002 [Asociación Americana de Químicos Textiles y Coloristas 2002]).

Preferentemente, está presente un colorante violeta directo azul directo. Preferentemente, los colorantes son colorantes bis-azoicos o tris-azoicos o de tipo trifenodioxazina. Los colorantes basados en bicideno carcinógenos no son preferidos.

Pueden usarse colorantes que contienen cobre bis-azoicos como direct violet 66.

Los colorantes bis-azoicos más preferidos tienen la siguiente estructura:



en la cual:

los anillos D y E pueden ser independientemente naftilo o fenilo, como se muestra;

R<sub>1</sub> se selecciona entre: hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente hidrógeno;

R<sub>2</sub> selecciona entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo sustituido o sin sustituir y naftilo sustituido o sin sustituir, preferentemente fenilo;

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre: hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente hidrógeno o metilo;

X e Y se seleccionan independientemente entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente el colorante tiene X= metilo; e Y= metoxi y n es 0, 1 ó 2, preferentemente 1 ó 2.

Los colorantes bis-azoicos preferidos son violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 26, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 41, violeta directo 51, y violeta directo 99.

El disolvente preferido y los colorantes dispersos se seleccionan entre colorantes mono-azoicos o de antraquinona, lo más preferentemente, violeta solvente 13, violeta disperso 27 violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63 y violeta disperso 77.

El pigmento preferido es pigmento violeta 23.

#### Enzimas

La composición granular de tratamiento de colada comprende preferentemente una o más enzimas que proporcionan rendimiento de limpieza y/o ventajas para el cuidado de las telas. Ejemplos de enzimas adecuadas incluyen, pero sin limitación hemicelulasas, peroxidadas, proteasas, celulasas, xilanasas, lipasas, fosfolipasas, estererasas, cutinasas, pectinasas, mananasas, pectato, liasas, queratinasas, reductasas, oxidasas, fenoloxidasas, lipoxigenasas, ligninasas, pululanadas, tanasas, pentosanasas, malanasas, arabinosidasas, hialuronidasa, condroitinasa, lactasa y amilasas, o sus mezclas. Una combinación típica es un combinado de enzimas que puede comprender, por ejemplo, una proteasa y una lipasa conjuntamente con una amilasa. Cuando están presentes en una composición limpiadora, las enzimas adicionales anteriormente mencionadas pueden estar presentes a niveles desde aproximadamente 0,0001% p a aproximadamente 2% p, es de aproximadamente 0,0001 % p hasta aproximadamente 1% p o incluso desde aproximadamente 0,001% p hasta aproximadamente 0,5% p de proteína de enzima por peso de la composición.

Las enzimas preferidas son celulasas.

#### Agente fluorescente

La composición comprende preferentemente un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes son bien conocidos y muchos de estos agentes fluorescentes están disponibles comercialmente. Habitualmente, estos agentes fluorescentes son suministrados y usados en la forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total del agente o agentes fluorescentes usados en la composición es generalmente de 0,005 a 2% p, más preferentemente 0,01 a 0,1% p. Las clases preferidas de fluorescentes son: compuestos de di-estiril-difenilo, por ejemplo, Tinopal (marca registrada) CBS-X, compuestos de ácido diamino-estilbeno-disulfónico, por ejemplo, Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca registrada) HRH y compuestos de pirazolina, por ejemplo, Blankophor SN. Los fluorescentes preferidos son 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]tetrazol de sodio, 4,4'-bis[[[(4-anilino-6-(NE-metil-N-2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazin-2-il)]amino]estilbeno-2,2'-disulfonato de disodio, 4,4'-bis[[[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il)]amino]estilbeno-2,2'-disulfonato de disodio y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de disodio.

#### Perfume

Preferentemente, la composición comprende un perfume. El perfume está preferentemente en el intervalo de 0,001 a 3% p, lo más preferentemente 0,1 a 1% p. Muchos ejemplos adecuados de perfumes se proporcionan por la entidad CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, publicado por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition, publicado por Schnell Publishing Co.

Es habitual que una pluralidad de componentes de perfume esté presente en una formulación. En las composiciones de la presente invención, está previsto que haya cuatro o más, preferentemente cinco o más, más preferentemente seis o más o incluso siete o más componentes de perfumes diferentes.

En las mezclas de perfumes preferentemente los valores máximos son de 15 a 25% p. Los valores máximos son definidos por la entidad Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Los valores superiores preferidos se seleccionan entre aceites cítricos, linalool, acetato de linalilo, espliego, dihidromircenol,

óxido de rosas y cis-3-hexanol.

El perfume y el valor superior pueden usarse para aportar a la ventaja del cuidado de telas de la invención.

- 5 Es preferido que la composición de tratamiento de colada no contenga un blanqueador de peróxígeno, por ejemplo, percarbonato de sodio, perborato de sodio y un perácido.

Polímeros

- 10 La composición puede comprender uno o más polímeros. Ejemplos son carboximetilcelulosa, polietilenglicol, poli(alcohol vinílico), policarboxilatos como poliacrilatos, copolímeros de ácido maleico/acrílico y copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

- 15 Los polímeros presentes para evitar el depósito de colorantes, por ejemplo, polivinilpirrolidona, poli(vinilpiridina-N-óxido) y polivinilimidazol están preferente ausentes de la formulación.

**Parte experimental**

Ejemplo 1

- 20 Tres muestras de tela de algodón tricotado (20 por 20 cm) teñidas con Vat Blue 4 se lavaron en un compartimento de un sistema de ensayo de telas Quickwash Plus® (SDL International). En un compartimento separado se colocaron muestras de algodón tricotado equivalentes, pero estas fueron teñidas con Reactive Oragel 16. La máquina se rellenó con 3,5 litros de agua con una dureza de 26° franceses y 24,5 g de polvo de color Persil (del Reino Unido), un polvo de tensioactivo de Las/no iónico mejorado con zeolita y carbonato. A esto se añadieron 0,5 g de antiespumante. El lavado duró 15 minutos y a continuación de esto la máquina se vació, se centrifugó y seguidamente se realizaron tres aclarados de 90 segundos, vaciando y centrifugando después de cada vez. A continuación del lavado, la tela fue secada en tambor. El procedimiento se repitió 5 veces. Seguidamente se repitió el experimento completo, pero con la adición de 1 g/l de diversos aditivos.

- 30 A continuación de los lavados se midieron las reflectancias de las ropas con VAT Blue a 420 nm y ropas con Reactive Orange a 650 nm en un goniospectrofotómetro Murakami con un ángulo de incidencia de 65° y un ángulo de medición de 55°. La reflectancia de las ropas nuevas fue de 27,20 para Vat Blue y 65,13 para el reactivo Orange. La reflectancia se comparó con la reflectancia de una tela nueva sin lavar y se expresó como  $\Delta R = |R(\text{nueva}) - R(\text{lavada})|$ . El  $\Delta R$  (testigo de polvo) para Vat Blue fue de 6,06 y para reactivo Orange fue de 5,36. En los resultados mostrados en la tabla 1 se proporciona la media de  $\Delta R$  para las ropas con azul y naranja hasta 1 valor decimal.

Tabla 1

| Producto   | $\Delta R_{\text{medio}}$ |
|--|---------------------------|
| Polvo testigo  | 5,7                       |
| Diámetro de gránulos de vidrio 100-200 $\mu\text{m}$                                     | 4,5                       |
| Diámetro de gránulos de vidrio 400-800 $\mu\text{m}$                                     | 4,6                       |
| Arena, diámetro medio 180 $\mu\text{m}^*$  | 4,5                       |
| Diámetro de microesferas cerámicas de sílice-aluminio gris 1-40 $\mu\text{m}^*$          | 5,2                       |
| Diámetro medio de microesferas cerámicas de sílice-aluminio blancas 1-40 $\mu\text{m}^*$ | 5,1                       |

\* indica ejemplos comparativos

- 40 Los gránulos de vidrio se obtuvieron de la entidad Sigmund Lindner y tenían un contenido de SiO<sub>2</sub> de 72,5%  
La arena se obtuvo de la entidad Schlingmeier Quartz y tenía un contenido de SiO<sub>2</sub> de 98,9%  
Las partículas de microesferas cerámicas de sílice-sílice-aluminosas se obtuvieron de la empresa 3 M

- 45 Los ejemplos de microesferas cerámicas de sílice-aluminosas son comparativos y muestran la ventaja de las partículas de SiO<sub>2</sub> en comparación con otras partículas inorgánicas esféricas.

Las partículas de SiO<sub>2</sub> mantienen la ropa más próxima a la nueva, según se indica mediante los valores más pequeños de  $\Delta R_{430}$ .

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de partículas esféricas de SiO<sub>2</sub> escogidas de vidrio que tienen un tamaño en el intervalo de 100 a 2.000 micrómetros, para reducir el deterioro de ropas lavadas durante un procedimiento de lavado principal doméstico.