

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 386 491

(2006.01)

(51) Int. CI.: C11D 3/00 (2006.01) C11D 3/20 (2006.01) C11D 3/382 C11D 3/384 C11D 3/50 C11D 3/39 (2006.01) C11D 3/16

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Número de solicitud europea: **08775352** .1
- 96 Fecha de presentación: 25.07.2008
- (97) Número de publicación de la solicitud: 2183347 (97) Fecha de publicación de la solicitud: 12.05.2010
- (54) Título: Mejoras relativas a perfumes
- (30) Prioridad: 27.07.2007 GB 0714613

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

- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 21.08.2012
- (72) Inventor/es:

BATCHELOR, Stephen Norman; MOHAMMADI, Mansur Sultan y ROBERTS, Glyn

- Fecha de la publicación del folleto de la patente: 21.08.2012
- (74) Agente/Representante: Linage González, Rafael

ES 2 386 491 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

Mejoras relativas a perfumes

5 Campo técnico

15

25

50

La presente invención se refiere a mejoras relativas a perfumes y, particularmente, a la generación in situ de componentes de perfumes por medio de composiciones de tratamiento de lavandería.

10 Antecedentes de la invención

El perfume es uno de los componentes más caros de muchas composiciones limpiadoras. Con el fin de suministras eficazmente perfume, es necesario asegurar que el perfume no se pierde durante el almacenamiento de los productos y que el perfume se deposita eficazmente durante el procedimiento de limpieza. Muchos componentes blanqueadores de composiciones de lavandería y otras de limpieza se conoce que interaccionan con los componentes de perfumes, como consecuencia de lo cual se ha sugerido seleccionar componentes blanqueadores y perfumes que no reaccionen ni separen componentes de perfumes de los componentes blanqueadores en muchos productos.

Por lo tanto se ha sugerido que los componentes de perfumes para ser usados en las formulaciones con esos catalizadores hagan uso (de forma directa o indirecta) del oxígeno atmosférico y que se seleccionen con el fin de minimizar la interacción entre los componentes de perfumes y el catalizador de blanqueo. En las pastillas de lavandería, por ejemplo, cualesquiera agentes blanqueadores presentes y cualesquiera componentes de perfumes pueden ser colocados en capas diferentes de las pastillas.

Se han adoptado otras aproximaciones para asegurar que los perfumes se depositan y/o se liberan en el momento apropiado.

El documento WO 2002/038120 (P&G) se refiere a conjugados foto-lábiles. Pro-fragancia que tras ser expuestos a una radiación electromagnética son capaces de liberar especies fragantes. Mediante el uso de estas pro-fragancias, se cree que es posible retrasar la liberación de perfume (y, por tanto, la pérdida de perfume). Otras propuestas para controlar el depósito y la liberación de perfumes han incluido el uso de adyuvantes de depósito y/o encapsulación.

El documento WO 99/60990 (P&G) describe otras pro-fragancias foto-lábiles. Las pro-fragancias descritas pueden tener estructuras foto-sensibles que incluyen alfa-ceto-ésteres relacionadas con acetofenona (véanse las estructuras I y II. Se cree que el mecanismo mediante el cual es liberada la fragancia incluye la formación de un radical hidrógeno, por ejemplo, un benzoato de 2-alcanoilo o benzoato de 2-benzoilo y una posterior reacción intra-molecular que da lugar a la escisión de un enlace éster para liberar un componente de perfume de alcohol. SE sugiere también que los radicales pueden ser transferidos de una molécula de pro-fragancia a otra molécula de pro-fragancia.

Breve descripción de la invención

Se ha determinado ahora que una amplia clase de pro-fragancias puede ser convertidas en especies odoríferas volátiles mediante foto-blanqueadores separados y que esto puede ser usado para proporcionar perfumes económicos y mejorar el suministro del perfume.

Según la presente invención, se proporciona una composición de limpieza de lavandería y/o de cuidado que comprende, separadamente, un foto-blanqueador y una pro-fragancia, en la que la pro-fragancia comprende al menos un enlace doble C-C no aromático, más preferentemente al menos dos enlaces dobles C-C, en que la pro-fragancia comprende un aceite vegetal y en que el aceite vegetal comprende un mono-di- o tri-acil-glicerol, fosfolípido, glicolípido, diol-lípido, cera, éster de esterol o tocoferol.

En el contexto de la presente invención, un "foto-blanqueador" es cualquier especie química (distinta de una profragancia) que forma una especie blanqueadora reactiva tras ser expuesta a la luz solar, y, preferentemente que no es permanente consumida en la reacción. Los foto-blanqueadores preferidos incluyen foto-blanqueadores de radicales y más radicalmente, foto-blanqueadores de oxígeno singlete. Los foto-blanqueadores adecuados se describen más en detalle con posterioridad.

60 En el contexto de la presente invención, una pro-fragancia es cualquier especie química (distinta de un fotoblanqueador) que es un precursor de un compuesto odorífero volátil y puede ser convertido en el compuesto odorífero volátil (o un precursor adicional del mismo en presencia de un foto-blanqueador activo.

El uso de un foto-blanqueador para transformar una pro-fragancia en una fragancia hace posible que se usen materiales relativamente económicos y abundantes como la pro-fragancia y evita la necesidad de incluir un centro foto-sensible (como uno relacionado con acetofenona) y un componente de fragancia lábil en la misma molécula.

ES 2 386 491 T3

Ventajosamente, el uso de un foto-blanqueador separado, opuestamente a un pro-fragancia que comprende una parte foto-sensible, reduce el nivel de materiales foto-sensibles que tienen que ser incorporados en la formulación. Esto es particularmente ventajoso cuando el foto-blanqueador confiere un color al material que está siendo tratado.

En un caso preferido, la pro-fragancia es una que tras ser expuesta al foto-blanqueador es convertida en uno o más componentes odoríferos volátiles con una percepción olfativa con un umbral inferior de percepción olfativa que el lípido, es decir, puede ser detectada por la nariz humana a un nivel inferior a una temperatura de 20°C.

Los lípidos preferidos contienen ácidos grasos mono- o di-insaturados (o sus sales). Sorprendentemente, la 10 oxidación por un foto-blanqueador parece que reduce la producción de un olor rancio aceitoso "apagado" por ejemplo, el ácido oleico se oxida para producir nonanal (descrito como frutoso), decanal (naranja cérea), 2undecanal (naranja) y 2-decenal (corteza de naranja). El ácido linoleico produce 3-nonenal (de tipo pepino), hexanal (verde, poderosamente frutoso), heptanal (vino frutoso, potente), octenal (naranja) y 2-octenal (nuez). El ácido linolénico produce 2-pentenal (manzana (2,4,7-decatrienal (verde, frondoso y 3-hexenal (verde, frondoso). 15

Se cree que los compuestos inicialmente formados durante la oxidación a bajas temperaturas de los lípidos difieren (en el tipo o el nivel) de los producidos a temperaturas superiores o durante una oxidación prolongada. El hexanal (potentemente frutoso, verde) predomina en la composición volátil en la oxidación a bajas temperaturas de linoleatos, mientras que a temperaturas superiores predomina el 2,4-decadienal.

Los aceites vegetales contienen un pequeño nivel de esteroles (por ejemplo, en aceite de cacahuete contiene 6,2 mg/kg de colesterol pero el componente principal es beta-cistestrol ~ 1,145 g/kg en el cacahuete, 1,317 g/kg en la soja), carotenoides que desempeñan una función antioxidante importante en grasas y aceites, algo de tocoferol (el aceite de germen de trigo tiene el mayor nivel (133 mg/kg y vitaminas/pro-vitaminas distintas de las ya mencionadas. Estos pueden ser oxidados a productos químicos aromáticos.

Por ejemplo, la degradación oxidativa de carotenoides da lugar a compuestos aromáticos útiles. El alfa-caroteno genera alfa-ionona como se encuentra en la frambuesa, el beta-caroteno genera beta-ionona encontrada en la frambuesa, maracuyá y té negro y la neoxatina genera beta-damascenona que se encuentra en el café, cerveza, miel, vino y manzana.

Los niveles preferidos de foto-blanqueador presentes en la composición son de 0,00001 a 0,05% p, preferentemente 0.00005 a 0.01%. Generalmente se usa un nivel inferior de foto-blanqueador del que se usaría en la práctica cuando el objetivo del foto-blanqueador es simplemente la supresión de manchas.

Los niveles preferidos de lípido presente en la composición es de 0.01 a 5% p, preferentemente de 0.05 a 1.0% en aplicaciones de lavado de telas. Todos los porcentajes usados en cualquier lugar en esta memoria descriptiva están en % p salvo que se indique otra cosa.

Un análisis "Headspace" de ropa de algodón que ha sido lavada y secada en recinto interior, en oposición a una 40 ropa lavada en el exterior a la luz solar, muestra que muchos olores naturales, particularmente de aldehídos, que pueden ser obtenidos mediante la reacción de foto-blanqueadores con aceites vegetales pueden ser recuperados a bajos niveles a partir de la ropa secada al sol al exterior pero no a partir de la ropa secada en interior. Se cree que esto puede ser debido a la acción natural de la luz solar sobre la ropa de algodón. El asegurarse de que estos 45 aldehídos no se producen, o el aumento de nivel de su producción, proporciona una fuerte señal olfativa a los usuarios.

Como se indicó anteriormente, algunos de los foto-blanqueadores confieren colores a la tela. Para proporcionar a las telas una tonalidad blanca atractiva, es preferido que se usen colorantes oscurecedores en combinación con los foto-blanqueadores. Los colorantes oscurecedores adecuados son los que tienen una tonalidad azul o violeta o los que cuando se usan en combinación con foto-blanqueadores proporcionan una tonalidad azul o violeta. En una alternativa, se usa una combinación de foto-blanqueadores para generar una tonalidad blanca. Los ángulos de las tonalidades globales preferidas son 250 y 320, preferentemente 270 a 300.

Se describen colorantes preferidos en los documentos WO 2005/003274 (Unilever) y WO 20005/003277 (Unilever). Los colorantes oscurecedores particularmente preferidos son colorantes directos bis-azoicos, particularmente los de tipo direct Violet 9, 35 y 99 y colorantes de azinas ácidas como Acid violet 50 y acid blue 98. Se describen a continuación colorantes oscurecedores alternativos.

La presente invención proporciona también un método para lavar telas que comprende la etapa de tratar las telas con una composición según la presente invención.

La presente invención se extiende también al uso de un foto-blanqueador para convertir una pro-fragancia y, en particular, un lípido, en un componente de perfume durante el uso o almacenamiento de un producto de lavandería.

Descripción detallada de la invención

3

55

50

20

25

30

35

60

Con el fin de que la presente invención puede ser adicionalmente comprendida, se describe seguidamente con referencia a diversas características preferidas.

5 Catalizadores de blanqueo

Como se indicó anteriormente, los foto-blanqueadores adecuados para ser usados en la presente invención incluyen foto-blanqueadores de oxígeno Singlete y foto-blanqueadores de radicales. Los foto-blanqueadores de oxígeno singlete son preferidos ya que se cree que estos son menos propensos a intervenir en reacciones secundarias.

Foto-blanqueadores de oxígeno singlete

Los foto-blanqueadores de oxígeno singlete (PB) funcionan como sigue:

15
$$PB + luz \rightarrow PB^*$$

10

25

30

35

40

$$PB * + {}^{3}O_{2} \rightarrow PB + {}^{1}O_{2}$$

La molécula del foto-blanqueador absorbe luz y alcanza un estado electrónico excitado, PB*. Este estado electrónico excitado es inactivado por medio de oxígeno triplete, ³O₂ en los alrededores, para formar ¹O₂ Singlete. El oxígeno singlete es un blanqueador altamente reactivo.

Los foto-blanqueadores de oxígeno singlete adecuados pueden ser seleccionados entre compuestos de ftalocianina solubles en agua, particularmente compuestos de ftalocianinas metaladas en las que el metal es Zn o Al-Z1, en que Z1 un ión de haluro, sulfato, nitrato, carboxilato, alcanolato o hidroxilo. Preferentemente, la ftalacianina tiene 1-4 grupos SO₃X covalentemente unidos en los que X es un ión de metal alcalino o amonio. Estos compuestos se describen en el documento WO 2005/014769 (Ciba).

Son preferidos colorantes de tipo xanteno, particularmente basados en la estructura:

en la que el colorante puede estar sustituidos con grupos halógenos y otros elementos. Ejemplos particularmente preferidos son Food Red 14 (Acid Red 51), Rose Bengal, Phloxin B y Eosin Y.

Los rendimientos cuantitativos para la formación foto-sensibilizada de oxígeno singlete se pueden encontrar en la publicación J. Phys. Chem. Ref. Data 1993, vol 22, n^2 1 pág. 13-262. Es preferido que el rendimiento cuantitativo para la formación de oxígeno singlete medida en un disolvente orgánico o D_2O sea mayor que 0,05, más preferentemente mayor que 0,1.

Otros compuestos productores de oxígeno singlete incluyen clorofila, cumarina, porfirinas, mioglobina, riboflavina, bilirrubina y azul de metileno.

En los foto-blanqueadores de oxígeno singlete confieren generalmente algún color a la tela. Para proporcionar a las telas una tonalidad azul atractiva es preferido que se usen colorantes de oscurecimiento azules o violetas. Como se indicó anteriormente, los ángulos de tonalidades globales preferidos son entre 250 y 320, preferentemente 270 a 300 para la combinación del foto-blanqueador y el colorante oscurecedor en la tela.

Preferentemente, los foto-blanqueadores son usados en combinación con colorantes oscurecedores, como se describe en los documentos WO 2005/003274 (Unilever) y WO 2005/003277 (Unilever). Los colorantes oscurecedores particularmente preferidos son colorantes directos bis-azoicos del tipo direct violet 9, 35 y 99 y colorantes de azinas ácidos como acid violet 50 y acid blue 98.

En una alternativa, puede ser usada una combinación de foto-blanqueadores para proporcionar una tonalidad apropiada. Se obtienen resultados particularmente ventajosos mediante el uso de la combinación de un xanteno y un foto-blanqueador de ftalocianina. En particular, se obtienen resultados excelentes con una combinación de un foto-blanqueador de xanteno Acid Red, un foto-blanqueador de ftalocianina de Zn/Al sulfonada verde-azul.

Foto-blanqueadores de radicales

Los foto-blanqueadores de radicales (foto-iniciadores de radicales) son productos químicos bien conocidos en la industria de los plásticos y el curado. Esta aplicación ha sido ampliamente expuesta en la bibliografía, véase, por ejemplo, H.F. Gruber Prog. Polym. Sci. 17 (1992), 953-1044 y las referencias en la misma. Son productos químicos orgánicos que al ser expuestos a la luz reaccionan para formar radicales neutros que pueden iniciar la polimerización de alquenos. Recientemente se ha encontrado que son eficaces foto-blanqueadores de lavandería: la solicitud de patente británica 9917451.8 expone su uso a partir de polvos y líquidos de detergentes del lavado principal, en los que el foto-iniciadores se mezclan íntimamente en forma de polvo o líquidos.

Los foto-blanqueadores de radicales son moléculas que absorben la luz (normalmente a 290-400 nm) para producir radicales orgánicos centrados en el carbono.

Los foto-blanqueadores de radicales pueden funcionar mediante una sustracción intermolecular de hidrógeno o mediante escisión intramolecular de enlaces alfa o beta.

Los foto-blanqueadores de radicales adecuados se pueden seleccionar entre quinonas, cetonas, aldehídos y óxidos de fosfinas. Preferentemente, el coeficiente de extinción máxima es entre 290 y 400 nm (medido en etanol) es mayor que 10, más preferentemente mayor que 100 mol⁻¹ l cm⁻¹.

Una clase particularmente preferida de foto-blanqueadores de radicales está basada en la estructura:

$$R_3$$
 R_2

en la cual:

10

20

25

35

45

R₁ puede ser H, OH, O-alquilo, preferentemente metoxi, O-alquilo, preferentemente metoxi o epoxi;

30 R₂ puede ser H, alquilo C₁-C₉ ramificado o lineal;

R₃ puede ser H o alquilo C₁-C₉.

Preferentemente, R₁, R₂ y R₃ son hidrógeno.

El anillo fenilo, A, puede estar sustituido en la posición 3, 4 y 5 con: alquilo C_1 - C_9 ramificado o lineal, preferentemente metilo, etilo, OR_4 en que R_4 puede ser alquilo C_1 - C_9 ramificado o lineal, preferentemente metilo o etilo.

40 Ejemplos preferidos de este tipo acetofenona, 4-metil-acetofenona o 4-metoxi-acetofenona. La benzofenona y la vitamina K3 son también foto-blanqueadores de radicales preferidos.

Otros foto-blanqueadores de radicales de escisión de enlaces adecuados se pueden seleccionar entre los siguientes grupos:

- (a) alfa-amino-cetofenonas, particularmente las que contienen un resto benzoilo, también denominadas alfa-amino-acetofenonas, por ejemplo, 2-metil-1-[4-fenil]-2-morfolinopropan-1-ona (Irgacure 907, marca registrada), 2-bencil-2-dimetil-amino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona (Irgacure 369, marca registrada);
- 50 (b) alfa-hidroxi-cetonas, particularmente alfa-hidroxi-acetofenonas, por ejemplo, 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona) (Irgacure 2959, marca registrada), 1-hidroxi-cicloexil-fenil-cetona (Irgacure 184, marca registrada);
- (c) fotoiniciadores que contienen fósforo que incluyen óxidos y sulfuros de monoacil- y bisacil-fosfinas, por ejemplo,
 óxido de 2,4,6-(trimetilbenzoil)difenil-fosfina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil-fenil-fosfina (Irgacure 819, marca registrada), éster etílico de ácido (2,4,6-trimetilbenzoil)fenil-fosfínico (Lucerin TPO-L (marca registrad) de la empresa BASF);
 - (d) dialcoxi-acetofenonas;

- (e) alfa-haloacetofenonas; y
- (f) óxidos de trisacil-fosfina;

5

- (g) fotoiniciadores de benzoina y basados en bensoina;
- (h) fotoiniciadores basados en tioxanteno.
- Otros foto-blanqueadores de radicales adecuados se describen en los documentos WO 960607662 (óxidos de trisacil-fosfina), US 5399782 (sulfuros de fosfina), US 5410060, EP-A-57474, EP-A-73413 (óxidos de fosfinas), EP-A-088050, EP-A-0117233, EP-A-0138754, EP-A-0446175 y US 4559371.
- Todavía, se describen otros foto-blanqueadores adecuados, por ejemplo, en los documentos EP-A-0003002 a nombre de la empresa Ciba Geigy, EP-A-0446175 a nombre de la empresa Ciba Geigy, GB 2259704 a nombre de la empresa Ciba Geigy (óxidos de alquil-bisacil-fosfinas), US 4792632 (óxidos de bisacil-fosfinas), US 554663 a nombre de la empresa Ciba Geigy (alfa-amino-acetofenona), US 5767169 (óxidos de alcoxi-fenil-bisacil-fosfinas sustituidas) y US 4719297 (compuestos de acilfosfinas).
- Se describen foto-blanqueadores de radicales en general por A.F. Cunningham, V. Desorby, K. Dietliker, R. Husler y D.G. Leppard, Chemia 48 (1994) 423-426. Se describen por H.F. Gruber Prog. Polym. Sci. 17(1992) 953-1044.

Los foto-blanqueadores inorgánicos, que incluyen dióxido de titanio, no están excluidos pero son menos preferidos.

En el contexto de la presente invención, el foto-blanqueador tendrá normalmente una función limpiadora así como de reacción con la pro-fragancia. Sin embargo, como se indicó anteriormente, el nivel del foto-blanqueador puede ser tal que el efecto limpiador por sí mismo sea pequeño.

Pro-fragancia

30

55

60

Las pro-fragancias en la presente invención pueden tener por sí mismas un olor característico o pueden no tenerlo. Generalmente serán materiales con un olor bajo o sin ningún olor perceptible a los niveles usados.

La reacción de la pro-fragancia con el foto-blanqueador activado puede ser una reacción de etapa única que produzca el componente oloroso volátil directamente o puede ser una etapa en una reacción de etapas múltiples. Una pro-fragancia puede producir un único componente oloroso volátil o puede producir una mezcla de componentes. Preferentemente, el componente oloroso volátil comprende un aldehído.

Los aldehídos usados en perfumes incluyen, pero sin limitación fenilacetaldehído p-metil-fenilacetaldehído, p-40 isopropil-fenilacetaldehído, metilnonil-aceltaldehído, fenilpropanal, 3-(4-t-butilfenil)-2-metil-propanol, 3-(4-t-butilfenil)-3-(4-metoxifenil-2)-metilpropanol, 3-(4-isopropilfenil)-2-metilpropanol, 3-(3,4-metilenodioxifenil)-2propanol, metilpropanol, 3-(4-etilfenil)-2,2-dimetilpropanol, fenilbutanol, 3-metil-5-fenilpentanal, hexanal, trans-2-hexenal, cishex-3-enal, heptanal, cis-4-heptanal, 2-etil-2-heptanal, 2,6-dimetil-5-heptanal, 2,4-heptadienal, octanal, 2-octenal, 3,7-dimetil-octanal, 3,7-dimetil-2,6-octadien-1-al, 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-al, 3,7-dimetil-6-octenal, 3,7-dimetil-7hidroxioctan-1-al, nonanal, 6-nonenal, 2,4-nonadienal, 2,6-nonadienal, decanal, 2-metil-decanal, 4-decenal, 9-45 decenal, 2.4-decadienal, undecanal, 2-metildecanal, 2-metilundecanal, 2.6,10-trimetil-9-undecenal, undec-10-enilaldehído, undec-8-enanal, dodecanal, tridecanal, tetradecanal, anisaldehído, bourgenonal, aldehído cinámico, aldehído a-amilcinámico, a-hexil-coinamaldehído, metoxi-cinamaldehído, citronenal, hidroxi-citronelal, isociclocitral, citronelil-oxiacetaldehído, cortexaldehído, aldehído cumínico, ciclamen-aldehído, florhidral, heliotropina, aldehído hidrotrópico, lilial, vanillina, etil-vanillina, benzaldehído, p-metil-benzaldehído, 3,4-dimetoxibenzaldehído, 3- y 4-(4-50 hidroxi-4-metil-pentil)-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído, 2,4-dimetil-3-ciclohexeno-1-carboxaldehído, 1-metil-3-84metilpentil)-3-ciclohexen-carboxaldehído, t-metilfenoxiacetaldehído y sus mezclas.

Las fragancias particularmente preferidas comprende la estructura (I) siguiente:

$$R_2$$
 R_1
 R_1
 R_1

Se cree que esta estructura es el sitio de la reacción con el foto-blanqueador, R₁ y R₂ se seleccionan de forma que la fragmentación de la molécula a continuación de la exposición al foto-blanqueador conduzca a la producción de un compuesto oloroso.

En su estado natural, los lípidos de vegetales comprenden antioxidantes para evitar su oxidación. Aunque estos

pueden ser al menos en parte separados durante el aislamiento de los aceites a partir de las plantas, pueden permanecer algunos antioxidantes. Estos antioxidantes pueden ser pro-fragancias. En particular, los compuestos carotenoides y similares que incluyen vitamina A, retinol, retinal, ácido retinoico y provitamina A son capaces de ser convertidos en especies fragantes que incluyen iononas, damasconas y damascenonas, como se mencionó anteriormente.

Los lípidos alimenticios preferidos incluyen aceite de oliva, aceite de palma, aceite de canola, escualeno, aceite de semillas de girasol, aceite de germen de trigo, aceite de almendras, aceite de coco, aceite de semillas de uvas, aceite de colza, aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cártamo, aceite de cacahuete, aceite de adormidera, aceite de palmiste, aceite de salvado de arroz, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de cucurbitáceas, aceite de jojoba, y aceite de semilla de mostaza.

Los lípidos alimenticios preferidos incluyen también aceites y grasas de origen animal que incluyen manteca ghee y escualeno. Para evitar una reacción alérgica, son menos preferidos ciertos aceites de frutos secos (por ejemplo, aceite de cacahuete).

La pro-fragancia más preferida contiene al menos 20% p de un compuesto que comprende el resto:

$$R_2$$
 H_2
 R_2

10

15

20

en el que R_1 y R_2 son grupos orgánicos que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno. Un ejemplo preferido es ácido linoleico.

Los lípidos particularmente preferidos contienen 10% p o menos de restos que contienen tres enlaces dobles, como ácido linolénico. También, los lípidos más preferidos contienen menos de 15% p de ácidos saturados y menos de 15% p de ácidos con menos de 14 átomos de carbono. Dentro de estos límites preferidos, están incluidos restos de ácidos de cadena ramificada y de hidroxilo.

Los aceites más preferidos incluyen los de contenido linolénico elevado (preferentemente < 10%) como aceite de cáñamo (~ 25% p de ácido linolénico) y aceites procedentes de frutos secos.

Las pro-fragancias particularmente preferidas son aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de palma, aceite de olza, escualeno y sus mezclas.

35 Aunque algunos tensioactivos no jabonosos pueden contener niveles muy bajos de compuestos derivados de cadenas alquílicas insaturadas, no está previsto que la presente invención deba extenderse a estas composiciones.

Colorantes oscurecedores

40 Como se indicó anteriormente, puede ser usado un colorante oscurecedor opcional para contrarrestar la tendencia del foto-blanqueador a desplazar la tonalidad de las telas fuera del blanco. Los colorantes preferidos son violeta o azul o, en combinación con el foto-blanqueador producen un oscurecimiento violeta o azul. Se exponen seguidamente las clases adecuadas y preferidas de colorantes.

45 Colorantes directos

50

Los colorantes directos (también conocidos como colorantes sustantivos) son la clase de colorantes solubles en agua que tienen una afinidad por las fibras y son absorbidos directamente. Son preferidos el direct violet y direct blue.

Preferentemente, los colorantes usados son colorantes bis-azoicos o tris-azoicos.

Lo más preferentemente, el colorante directo es un direct violet de las siguientes estructuras:

$$R_4$$
 R_5 N_{AO_3} N_{AO_3}

5 en las cuales:

10

15

35

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

R₁ se selecciona entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄, preferentemente hidrógeno;

 R_2 se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , fenilo sustituido o sin sustituir y naftilo sustituido o sin sustituir, preferentemente fenilo;

R₃ y R₄ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄, preferentemente hidrógeno o metilo;

X e Y se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 y alcoxi C_1 - C_4 ; preferentemente, el colorante tiene X = metilo e Y = metoxi y n es 0, 1 ó 2, preferentemente 1 ó 2.

Los colorantes preferidos son direct violet 7, direct violet 9, direct violet 11, direct violet 26, direct violet 31, direct 20 violet 35, direct violet 40, direct violet 41, direct violet 51, y direct violet 99. Pueden ser usados colorantes Bisazoicos que contienen cobre como direct violet 66.

Son menos preferidos los colorantes basados en bencideno.

25 Preferentemente, el colorante directo está presente a 0,00001% p a 0,0010% p de la formulación.

En otra realización, el colorante directo puede estar covalentemente unido al foto-blanqueador como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2006/024612.

30 Una alternativa a los colorantes azoicos son los colorantes directos de trifenodioxazina azul o violeta.

Un ejemplo adecuado de esto es el colorante directo de trifenodioxazina que es de la forma:

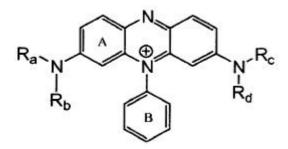
$$\begin{array}{c} X \\ 2 \\ A \\ O \\ X \end{array}$$

en la que el colorante está sustituido por 1 a 4 grupos sulfonatos y X se selecciona independientemente entre:

alquilo C₁-C₆, éster alquílico, bencilo, F-Cl, Br e I.

Colorantes ácidos

- 5 Los colorantes ácidos sustantivos para el algodón proporcionan ventajas a las vestimentas que contienen algodón. Los colorantes y mezclas de colorantes preferidos son azul o violeta. Los colorantes ácidos preferidos son:
 - (i) colorantes de azinas, en los que el colorante tiene la siguiente estructura nuclear:



en la que:

10

15

 $R_a,\,R_b,\,R_c\,y\,\,R_d\,se\,\,seleccionan\,\,entre\,\,H,\,una\,\,cadena\,\,de\,\,alquilo\,\,C_1\,\,a\,\,C_7\,\,ramificada\,\,o\,\,lineal,\,bencilo\,\,o\,\,fenilo\,\,y\,\,un\,\,naftilo;$

el colorante está sustituido con al menos un grupo SO₃ o -COO;

el anillo B no porta ningún grupo con carga negativa o sal del mismo; y

20 el anillo A puede estar adicionalmente sustituido para formar un naftilo;

el colorante está opcionalmente sustituido con grupos seleccionados entre: amino, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I; F y NO₂.

Los colorantes de azinas preferidos son: acid blue 98, acid violet 50, y acid blue 59, más preferentemente acid violet 50 y acid blue 98.

Otros colorantes ácidos que no son azinas preferidos acid violet 17, acid black 1 y acid blue 29.

30 Preferentemente, el colorante ácido está presente de 0,0005% p a 0,01% de la formulación.

Colorantes hidrófobos

La composición puede comprender uno o más colorantes hidrófobos seleccionados entre benzodifuranos, metina, trifenilmetanos, naftalimidas, pirazol, naftoquinona, antraquinona y cromóforos de colorantes mono-azoicos, o diazoicos. Los colorantes hidrófobos son colorantes que no contienen ningún grupo cargado solubilizante en agua. Los colorantes hidrófobos se pueden seleccionar entre los grupos de colorantes disperse y solvent. La antraquinona azul y violeta y el colorante mono-azoico son preferidos.

40 Los colorantes preferidos incluyen solvent violet 13, disperse violet 27, disperse violet 26, disperse violet 28, disperse violet 63 ydisperse violet 77.

Preferentemente, el colorante hidrófobo está presente a 0,0001% p a 0,005% p de la formulación.

45 Colorantes básicos

50

55

Los colorantes básicos son colorantes orgánicos que portan una carga neta positiva. Se depositan en algodón. Son de utilidad particular para ser usados en una composición que contenga predominantemente tensioactivos catiónicos. Los colorantes se pueden seleccionar entre los colorantes violetas básicos y azules básicos citados en el Índice Internacional de Colores.

Ejemplos preferidos incluyen colorantes básicos de triarilmetano, colorante básico de metano, colorantes básicos de antraquinona, basic blue 16, basic blue 71, basic blue 159, basic violet 19, basic violet 20 35, basic violet 38, basic violet 48; basic blue 3, basic blue 75, basic blue 95, basic blue 122, basic blue 124, basic blue 141. Pueden ser usados también colorantes de tiazolio, de los que son ejemplos basic blue 41, 54, 65, 66, 67, 162 y 164.

Colorantes reactivos

5

Los colorantes reactivos son colorantes que contienen un grupo orgánico capaz de reaccionar con celulosa y unir el colorante a celulosa mediante un enlace covalente. Se depositan en algodón.

Preferentemente, el grupo reactivo es hidrolizado o el grupo reactivo de los colorantes se ha hecho reaccionar con una especie orgánica como un polímero de forma que se una el colorante a esta especie. Los colorantes se pueden seleccionar entre los colorantes violetas reactivos y azules reactivos citados en el Índice Internacional de Colores.

10 Ejemplos preferidos incluyen reactive blue 19, reactive blue 163, reactive blue 182 y reactive blue 96.

Conjugados de colorantes

Los conjugados de colorantes se forman uniendo colorantes directos, ácidos o básicos a polímeros o partículas a través de fuerzas físicas.

Dependiendo de la elección del polímero o partícula se depositan sobre algodón o productos sintéticos. Se proporciona una descripción en el documento WO 2006/055787. No son preferidos.

- Los colorantes particularmente preferidos son: direct violet 7, direct 20 violet 9, direct violet 11, direct violet 26, direct violet 31, direct violet 35, direct violet 40, direct violet 41, direct violet 51, direct violet 54, direct violet 99, acid blue 98, acid violet 50, acid blue 59, acid violet 17, acid black 1, acid blue 29, solvent violet 13, disperse violet 27, disperse violet 26, disperse violet 28, disperse violet 63, disperse violet 77 y sus mezclas.
- 25 En una realización particularmente preferida, las composiciones de la presente invención comprenden:
 - a) foto-blanqueador que comprende preferentemente al menos una ftalocianina, preferentemente a un nivel de 0,00001-1% p;
- 30 b) pro-fragancia, preferentemente a un nivel de 0,1-10% p; y
 - c) un colorante blue violet, preferentemente con un pico de adsorción óptica en el intervalo de 540-600 nm, preferentemente un colorante directo bis-azoico, preferentemente a un nivel de 0,000001-1% p.

35 Agentes de contraste

40

45

55

60

Con el fin de mejorar adicionalmente la blancura, especialmente en presencia del foto-blanqueador y el colorante oscurecedor, pero también en ausencia del colorante oscurecedor, es conveniente y ventajoso incluir un agente de contraste en las composiciones de la invención. Por lo tanto, la composición comprende preferentemente de forma adicional un agente de contraste (abrillantador óptico).

Los agentes de contraste son bien conocidos y muchos agentes de contraste están disponibles en el comercio. Habitualmente, estos agentes de contraste son suministrados y usados en las forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplos, las sales de sodio.

La cantidad total de agente o agentes de contraste usada en la composición es generalmente de 0,005 a 2% p, más preferentemente 0,01 a 0,1% p.

Las clases preferidas de agente de contraste son: Compuestos de di-estiril-bifenilo, por ejemplo, Tinopal (marca registrada, CBS-X, compuestos de ácido diamino-estilbeno-disulfónico, por ejemplo, Tinopal DMS puro Xtra y Blankophor (marca registrada) HRH, y compuestos de pirazolinas, por ejemplo, Blankophor SN.

Los agentes de contraste preferidos son 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]tetrazol de sodio, 4,4'-bis{ (4-anilino-6-(N metil-N-2 hidroxietil)-amino-1,3,5- triazin-2-il)]amino}stilbeno-2-2' disulfonato de disodio, 4,4'-bis{ [(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il)]amino}-stilbene-2-2' disulfonato de disodio y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de disodio.

En una realización particularmente preferida, las composiciones de la presente invención comprende:

- a) foto-blanqueador, que comprende preferentemente al menos una ftalocianina, preferentemente a 0,00001-1% p
- b) pro-fragancia, preferentemente a 0,1-10% p y
- c) agente de contraste, preferentemente a un nivel de 0,005 a 2% p.
- Es preferido usar un colorante oscurecedor en combinación con una agente de contraste con el fin de reducir el amarilleo debido a los cambios químicos en el agente de contraste absorbido.

Polímeros

10

20

35

40

45

50

65

La composición puede comprender uno más polímeros. Ejemplos son carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, polietilenglicol, poli(alcoholvinílico), poli(vinilpiridina-N-óxido), polivinilimidazol, policarboxilatos como poliacrilatos, copolímeros de ácido maleico/acrílico y copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

Las composiciones detergentes modernas normalmente emplean polímeros denominados "inhibidores de transferencia de colorantes". Estos evitan el desplazamiento de los colorantes, especialmente durante los tiempos de remojo prolongados. Pueden ser usados cualesquiera agentes de inhibición de la transferencia de colorantes adecuados de acuerdo con la presente invención. Generalmente, estos agentes de inhibición de la transferencia de colorantes incluyen polímeros de de polivinilpirrolidona, polímeros de poliamina-N-óxido, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol, ftalocianina de manganeso, peroxidasas y sus mezclas.

Son preferidos polímeros DTI de unión a colorantes que contienen nitrógeno. De estos polímeros son preferidos los polímeros y copolímeros de aminas acrílicas como vinilpirrolidona y/o vinil-imidazol.

Los polímeros de poliamina-N-óxidos adecuados para ser usados en la presente invención contienen unidades que tienen la siguiente fórmula estructural: R-A_x-P; en la que P es una unidada polimerizable a la que puede estar unido un grupo N-O o el grupo N-O puede formar parte de la unidad polimerizable; A es una de las siguientes estructuras: -NC(O)-, -C(O)O-, -S-, -O-, -N=; x es 0 o 1; y R es un grupo alifático, alifático etoxilado, aromático, heterocíclico o aricíclico o una combinación de los mismos, al que puede estar unido el grupo N-O o el grupo N-O es parte de estos grupos o el grupo N-O puede estar unido a ambas unidades.

Las poliamina-N-óxidos preferidos son aquellos en los que R es un grupo heterocíclico como piridina, pirrol, imidazol, pirrolidina, piperidina o sus derivados. El grupo N-O puede estar representado por las siguientes estructuras generales: N(O)(R')₀₋₃, o =N(O)(R')₀₋₁, en las que cada R' representa independientemente un grupo alifático, aromático, heterocíclico o alicíclico o una combinación de los mismos y el átomo de nitrógeno del grupo N-O puede estar unido o formar parte de cualquiera de los grupos anteriormente mencionados. La unidad de óxido de amina de los poliamina-N-óxidos tiene un pK_a < 10, preferentemente pK_a < 7, más preferentemente pK_a < 6.

Puede ser usado cualquier cadena principal polímera con la condición de que el polímero de óxido de amina formado sea soluble en agua y tenga propiedades de inhibición de la transferencia de colorantes. Ejemplos de cadenas principales polímeras adecuadas son polivinilos, polialquilenos, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliimidas, poliacrilatos y sus mezclas. Estos polímeros incluyen copolímeros al azar o de bloques en los que un tipo de monómero es una amina-L-óxido y el otro tipo de monómero es un N-óxido. Los polímeros de N-óxido de amina tienen normalmente una relación de amina a un N-óxido de amina de 10:1 a 1:1.000.000. Sin embargo, el número de grupos de óxido de amina presentes en el polímero de poliamina-óxido puede variar mediante una copolimerización apropiada o mediante un grado apropiado de N-oxidación. Los poli(óxidos de amina) pueden ser obtenidos en casi cualquier grado de polimerización. Normalmente, el peso molecular medio está en el intervalo de 500 a 1.000.000, más preferentemente 1.000 a 500.000, lo más preferentemente 5.000 a 100.000. Esta clase preferida de materiales se denomina en la presente memoria descriptiva "PVNO". UN poli(N-óxido de amina) preferido es poli(4-vinil-piridina-N-óxido) que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 50.000 y una relación de amina a N-óxido de amina de aproximadamente 1:4.

Son también preferidos los copolímeros de polímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilimidazol (como una clase preferida, se hace referencia "PVPVI". Preferentemente, el PVPVI tiene un peso molecular medio que varía en el intervalo de 5.000 a 1.000, más preferentemente de 5.000 a 200.000 y los más preferentemente de 10.000 a 20.000, según se determina mediante dispersión de luz como se describe por Barth, et al., Chemical Analysis, Vol. 113. "Modern Methods of Polymer Characterization". Los copolímeros PVPVI preferidos tienen normalmente una relación en moles de N-vinilimidazol a N-vinilpirrolidona de 1:1 a 0,2:1, más preferentemente de 0,8:1 a 0,3:1, lo más preferentemente de 0,6:1 a 0,4:1. Estos copolímeros pueden ser lineales o ramificados. Los polímeros PVPVI adecuados incluyen Sokalan® HP56, disponible en el comercio en la empresa BASF, Ludwigshafen, Alemania.

Son también preferidos como agentes de inhibición de la transferencia de colorantes polímeros de polivinilpirrolidona ("PVP") que tengan un peso molecular medio de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 400.000, preferentemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 200.000 y más preferentemente de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 50.000. Los PVP se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-262.897 y EP-A-256.696. Polímeros de PVP adecuados incluyen Sokalan® HP50, disponible en el comercio en la empresa BASF. Las composiciones que contienen PVP pueden contener también polietilenglicol ("PEG") que tenga un peso molecular medio de aproximadamente 500 a aproximadamente 100.000, preferentemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000. Preferentemente, la relación de PEG a PVP sobre una base de ppm suministrada en soluciones de lavado es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1 y, más preferentemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 10:1.

También son adecuados como agentes de inhibición de la transferencia de colorantes los de la clase de polímeros

de polietileniminas modificadas como se describe, por ejemplo en el documento WO-A-0005334. Estos polímeros de polietilenimidas modificadas son poliaminas modificadas solubles o dispersables en agua. Las poliaminas modificadas se describen adicionalmente en los documentos US-A-4.548.744, US-A-4.597,898, US-A-4.877.896, US-A-4.891.160, US-A-4.976.879, US-A-5.415.807, GB-A-1.537.288, GB-A-1.498.520, DE-A-2829022; y JP-A-06313271.

Preferentemente, la composición según la presente invención comprende un agente de inhibición de la transferencia de colorantes seleccionados entre polivinilpiridina-N-óxido (PVNO), polivinilpirrolidona (PVP), polivinilmidazol, copolímeros de N-vinilpirrolidona y N-vinilmidazol (PVPVI), sus copolímeros y mezclas de los mismos.

10

La cantidad de agente de inhibición de la transferencia de colorantes en la composición según la presente invención será de 0,01 a 10%, preferentemente de 0,02 a 5%, más preferentemente de 0,03 a 2% por peso de la composición. Se apreciará que los agentes de inhibición de la transferencia de colorantes ayudarán a la conservación de la blancura evitando el desplazamiento de los colorantes desde los artículos coloreados hasta los blancos.

15

Otros polímeros usados en las composiciones de lavandería incluyen polímeros de supresión de la suciedad y antiredepósito, así como polímeros que mejoren las propiedades de los polvos.

20

Los agentes dispersantes polímeros pueden ser utilizados ventajosamente en las composiciones de la presente invención, especialmente en presencia de mejoradores de la detergencia de silicatos en capas. Los agentes dispersantes polímeros adecuados incluyen policarboxilatos y polietilenglicoles, aunque pueden ser usados también otros conocidos en a técnica.

25

Se cree también que los agentes dispersados polímeros mejoran el rendimiento global de mejora de la detergencia cuando son usados en combinación con otros mejoradores de la detergencia (incluidos policarboxilatos de peso molecular inferior) mediante la inhibición del crecimiento de cristales, supresión de la suciedad en forma de partículas, peptización y anti-redepósito.

30

Los materiales de policarboxilatos, que pueden ser preparados polimerizando o copolimerizando monómeros insaturados adecuados, se mezclan preferentemente en su forma ácida. Los ácidos monómeros insaturados que pueden ser polimerizados para formar policarboxilatos adecuados incluyen ácido acrílico, ácido maleico (o anhídrido maleico), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido aconítico, ácido mesacónico, ácido citracónico, y ácido metilenomalónico. La presencia en los policarboxilatos de la presente invención de segmentos monómeros que no contienen radicales carboxilatos como vinil-éter, estireno, etileno, etc, es adecuada con la condición de que estos segmentos no constituyan más de aproximadamente 40% en peso del polímero.

35

40

Los policarboxilatos particularmente adecuados pueden ser derivados de ácido acrílico. Estos polímeros basados en ácido acrílico que son útiles en la presente invención son las sales solubles en agua de ácido acrílico polimerizado. El peso molecular medio de estos polímeros en la forma ácida varía preferentemente en el intervalo de aproximadamente 2.000 a 10.000, más preferentemente de aproximadamente 4.000 a 7.000 y, lo más preferentemente de aproximadamente 4.000 a 5.000. Las sales solubles en agua de estos polímeros de ácidos acrílicos pueden incluir, por ejemplo, las sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido. Los polímeros solubles de este tipo son materiales conocidos. El uso de poliacrilatos de este tipo en composiciones detergentes ha sido descrito, por ejemplo, por Diehl, patente de EE.UU. nº. 3.308.067 otorgada el 7 de marzo de 1967. En la presente invención, el policarboxilato preferido es poli(acrilato de sodio).

45

50

55

Los copolímeros basados en acrílicos/maleicos pueden ser usados también como un componente preferido del agente dispersante/anti-redepósito. Estos materiales incluyen las sales solubles en agua de copolímeros de ácido acrílico y ácido maleico. El peso molecular medio de estos copolímeros en la forma ácida varía preferentemente en el intervalo de 2.000 a 100.000, más preferentemente de aproximadamente 5.000 a 75.000, lo más preferentemente de 7.000 a 65.000. La relación de segmento acrilato a maleato en estos copolímeros variará generalmente en el intervalo de aproximadamente 30:1 a aproximadamente 1:1, más preferentemente de aproximadamente 10:1 a 2:1. Las sales solubles en agua de estos copolímeros de ácido acrílico/ácido maleico pueden incluir, por ejemplo, las sales de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido. Los copolímeros de acrilatos/maleatos solubles de este tipo son materiales conocidos que se describen en la solicitud de patente europea nº 66915, publicada el 15 de diciembre de 1982, así como en el documento EP 193.360, publicado el 3 de septiembre de 1986, que describe también estos polímeros que comprenden hidroxipropilacrilato. Todavía, otros agentes dispersantes útiles incluyen los terpolímeros maleicos/acrílicos/alcohol vinílico. Estos materiales se describen en el documento EP 193.360 que incluye, por ejemplo, el terpoliímero 45/45/10 de alcohol acrílico/maleico/vínilico.

60

65

El polietilenglicol (PEG) puede exhibir rendimiento de agente dispersante, así como actuar como agente antiredepósito de supresión de la suciedad arcillosa. Los intervalos de peso moleculares típicos para estos fines varían en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 100.000, preferentemente, de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 50.000, más preferentemente de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 10.000. Pueden ser usados también agentes dispersantes de poliaspartato y poliglutamato. Los agentes dispersantes como el poliaspartato tienen preferentemente un peso molecular medio de aproximadamente 10.000.

ES 2 386 491 T3

Puede ser opcionalmente empleado cualquier agente de supresión de suciedad polímera conocidos por los expertos en la técnica en las composiciones según la invención. Los agentes supresores de la suciedad polímera se caracterizan por tener segmentos hidrófilos, para hidrofilizar la superficie de fibras hidrófobas, como poliéster y nylón y segmentos hidrófobos, para depositarse sobre las fibras hidrófobas y permanecer adheridos a las mismas durante la compleció de los ciclos de lavado y aclarado y, por tanto servir como un anclaje para los segmentos hidrófilos. Esto puede hacer posible que las manchas que se produzcan con posterioridad al tratamiento con el agente de supresión de la suciedad se limpien más fácilmente en procedimientos de lavado posteriores.

10 Generalmente, los polímeros supresores de la suciedad comprenderán polímeros de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alquilenglicoles (incluidos polímeros que contienen polialquilenglicoles).

Los agentes supresores de la suciedad polímeros útiles en la presente invención incluyen especialmente los agentes supresores de la suciedad que tienen:

- (a) uno o más componentes hidrófilos no iónicos que consiste esencialmente en:
- (i) segmentos de polioxietileno con un grado de polimerización de al menos dos o
- 20 (ii) segmentos de oxipropileno o polioxipropileno con un grado de polimerización de 2 a 10, en los que dicho segmento hidrófilo no abarca ninguna unidad de oxipropileno a menos que esté unido a restos adyacentes en cada extremo mediante enlaces éter, o
- (iii) una mezcla de unidades de oxialquileno que comprende oxietileno y de 1 a aproximadamente 30 unidades de oxipropileno en que dicha mezcla contiene una cantidad suficiente de unidades de oxietileno de forma que el componente hidrófilo tenga una hidrofilicidad suficientemente grande para aumentar la hidrofilicidad de superficies de fibras sintéticas de poliéster convencionales tras el depósito del agente supresor de la suciedad sobre esta superficie, comprendiendo preferentemente dichos segmentos hidrófilos al menos aproximadamente 25% de unidades de oxietileno y, más preferentemente especialmente para aquellos componentes que tienen aproximadamente 20 a 30 unidades de oxipropileno, al menos aproximadamente 50% de unidades de oxietileno; o
 - (b) uno o más componentes hidrófobos que comprenden:
- (i) segmentos de tereftalato de oxialquileno de C₃, en que si dichos componentes hidrófobos comprenden también
 tereftalato de oxietileno, la relación de unidades de tereftalato de oxietileno: tereftalato de oxialquileno de C₃ es de aproximadamente 2:1 o menor,
 - (ii) segmentos de alquileno C₄-C₆ o de oxi-alquileno C₄-C₆, o mezclas de los mismos,
- 40 (iii) segmentos de poli(éster vinílico) preferentemente poli(acetato de vinilo), que tienen un grado de polimerización de al menos 2, o
- (iv) sustituyentes de alquil (C₁-C₄-éter o hidroxialquil C₄-éter, o mezclas de los mismos, en los que dichos sustituyentes están presentes en la forma de derivados de alquil C₁-C₄-éter o hidroxialquil C₄-éter-celulosa, o mezclas de los mismos, y estos derivados de celulosa son anfifílicos, por lo que tienen un nivel suficiente unidades de alquil C₁-C₄-éter y/o hidroxialquil C₄-éter para depositarse sobre superficies de fibras sintéticas de poliésteres convencionales y retener un nivel suficiente de grupos hidroxilos, una vez adheridos a esta superficie de fibra sintética convencional para aumentar la hidrofilicidad de la superficie de la fibra o una combinación de los apartados (a) y (b).

Normalmente, los segmentos de polioxietileno del apartado (a) (i) tendrán un grado de polimerización de aproximadamente 200, aunque pueden ser usados niveles superiores, preferentemente de 3 a aproximadamente 150, más preferentemente de 6 a aproximadamente 200. Los segmentos hidrófobos de oxi-alquileno C₄-C₆ adecuados incluyen, pero sin limitación, grupos de remate terminales de agentes supresores de la suciedad polímera como MO₃S (CH₂)n o CH₂CH₂O-, en que M es sodio y n es un número entero de 4-6, como se describe en la patente de EE.UU. nº 4.721.580 otorgada el 26 de enero de 1988 a Gosselink.

Los agentes supresores de la suciedad polímera útiles en la presente invención incluyen también derivados celulósicos como polímeros hidroxiéter-celulósicos, bloques copolímeros de tereftalato de etileno o tereftaleno de propileno con poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno) y similares. Estos agentes están disponibles en el comercio e incluyen hidroxiéteres de celulosa como METHOCEL (Dow). Los agentes supresores de la suciedad celulósicos para ser usados en la presente invención incluyen también los seleccionados entre el grupo que consiste en alquil C₁-C₄- e hidroxialquil C₄-celulosa; véase la patente de EE.UU. nº 4.000.093, otorgada el 28 de diciembre de 1976 a Nicol, et al.

Los agentes supresores de la suciedad caracterizados por segmentos hidrófobos de poli(éster vinílico) incluyen

65

50

55

60

ES 2 386 491 T3

copolímeros injertados de poli(éster vinílico), por ejemplo, ésteres vinílicos de C₁₋₆, preferentemente poli(acetato de vinilo) injertado en cadenas principales de poli(óxido de alquileno), como cadenas principales de poli(óxido de etileno). Véase la solicitud de patente europea 0.219.048, publicada el 22 de abril de 1987 por Kud, et al. Los agentes supresores de la suciedad disponibles en el comercio de este tipo incluyen el tipo SOKALAN de material, por ejemplo SOKALAN HP-22, disponible en la empresa BASF (Alemania).

Un tipo de agente supresor de la suciedad preferido es un copolímero que tiene bloques al azar de tereftalato de etileno y tereftalato de poli(óxido de etileno) (PEO). El peso molecular de este agente supresor de la suciedad polímero está en el intervalo de aproximadamente de 25.000 a aproximadamente 55.000. Véase la patente de EE.UU. nº 3.959.230 de Hays, otorgada el 25 de mayo de 1976 y la patente de EE.UU. nº 3.893.929 de Basadur, otorgada el 8 de Julio de 1975.

10

15

Otro agente supresor de la suciedad polímero preferido es un poliéster con unidades repetidas de tereftalato de etileno que contiene 10-15% en peso de unidades de tereftalato de etileno junto con 90-80% en peso de unidades de tereftalato de polioxietileno, derivadas de polioxietilenglicol con un peso molecular medio de 300-5.000. Ejemplos de este polímero incluyen el material disponible en el comercio ZELCON 5126 (de la empresa DuPont) y MILEASE T (de la empresa ICI). Véase también la patente de EE.UU nº 4.702.857, otorgada el 27 de octubre de 1987 a Gosselink.

- Otro agente supresor de la suciedad polímero preferido es un producto sulfonado de un oligómero de éster sustancialmente lineal comprendido por una cadena principal de éster oligómero de unidades repetidas de tereftaloilo y oxialquilenoxi y restos terminales covalentemente unidos a la cadena principal. Estos agentes supresores de la suciedad se describen en detalle en la patente de EE. UU. nº 4.968.451, otorgada el 6 de noviembre de 1990 a J.J. Scheibel and E. P. Gosselink. Otros agentes supresores de la suciedad polímeros adecuados incluyen los poliésteres de tereftalato de la patente de EE.UU. nº 4.711.730, otorgada el 8 de diciembre de 1987 a Gosselink et al., los ésteres oligómeros aniónicos rematados en los grupos terminales de la patente de EE.UU. nº 4.721.580, otorgada el 26 de enero de 1988 a Gosselink y los compuestos oligómeros de poliésteres de bloques de la patente de EE.UU. nº 4.702.857, otorgada el 27 de octubre de 1987 a Gosselink.
- 30 Los agentes supresores de la suciedad polímeros preferidos incluyen también los agentes supresores de la suciedad de la patente de EE. UU. Nº 4.877.896, otorgada el 31 de octubre de 1989 a Maldonado et al. que describe ésteres de tereftalato rematados en los grupos terminales aniónicos, especialmente de sulfoaroilo.
- Si se utilizan, los agentes supresores de la suciedad comprenderán en general de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 10,0% en peso de las composiciones detergentes de la presente memoria descriptiva, normalmente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5%, preferentemente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 3,0%.
- Todavía, otro agente supresor de la suciedad preferido es un olígómero con unidades repetidas de unidades de tereftaloilo, unidades de sulfoisotereftaloilo, oxietilenoxi y unidades de oxi-1,2-propileno. Las unidades repetidas forman la cadena principal del oligómero y están preferentemente terminadas con grupos de remates terminales de icetionatos modificados. Un agente supresor de la suciedad particularmente preferido de este tipo comprende aproximadamente un unidad de sulfoisoftaloilo 5 unidades de tereftaloilo, oxietilenoxi y unidades de oxi-1,2-propilenoxi en una relación de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 1,8 y dos unidades de remate de los grupos terminales de 2-(2-hidroxietoxi)-etanosulfonato de sodio. Dicho agente de supresión de la suciedad comprende también de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 20%, por peso del oligómero , de un estabilizador reductor cristalino, seleccionado preferentemente entre el grupo que consiste en xileno-sulfonato, cumeno-sulfonato, tolueno-sulfonato y sus mezclas.
- Se cree que los polímeros que se depositan sobre la ropa como parte de su actividad pueden ayudar al depósito de la pro-fragancia, perfume generado a partir de la pro-fragancia y/o otros componentes de perfumes presentes. Pueden ser usados también otros tipos de adyuvantes de depósito polímeros. Estos incluyen adyuvantes de depósito polímeros catiónicos adecuados incluyen polímeros de Guar catiónicos como Jaguar (de la empresa Rhone Poulenc), derivados catiónicos de celulosa como Celquats (de la empresa National Starch), Flocaid (de la empresa National Starch), almidón de patata catiónico como SoftGel (de la empresa Aralose), poliacrilamidas catiónicas como PCG (de la empresa Allied Colloids). Los adyuvantes polímeros catiónicos son particularmente preferidos en ausencia de cualquier otro material catiónico en la composición.
- 60 Las composiciones particularmente preferidas según la presente invención comprenden:
 - a) al menos un foto-blanqueador, preferentemente un foto-blanqueador de ftalocianina, preferentemente a un nivel de 0,00001-1% p;
- b) al menos una pro-fragancia, preferentemente a un nivel de 0,001 a 10% p, más preferentemente 0,1 a 2% p;

- c) al menos un colorante oscurecedor, preferentemente un colorante directo bis-azoico, preferentemente con un pico de absorción óptica en el intervalo de 540-600 nm, preferentemente a un nivel de 0,000001-1% p;
- d) al menos un agente de contraste, preferentemente seleccionado entre el grupo que comprende: compuestos de di-estiril-bifenilo, compuestos de ácido di-amino-estilbeno-disulfónico y compuestos de pirazolina, preferentemente a un nivel de 0,005 a 2% p; y
- e) opcionalmente un adyuvante de depósito polímero para la pro-fragancia y/o perfume que cuando está presente, es preferentemente un polímero supresor de la suciedad que comprende residuos de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alquilenglicoles.

Otros componentes

- En una realización preferida, una composición de la invención contiene también uno o más tensioactivos y/o opcionalmente otros ingredientes de forma que la composición sea completamente funcional como una composición limpiadora y/o de cuidado de lavandería. Una composición de la invención puede estar en forma sólida seca o líquida. La composición puede ser un concentrado que va a ser diluido, re-hidratado y/o disuelto en un disolvente, incluida agua, antes de ser usada. La composición puede estar también una composición lista para usar (en uso).
- 20 La presente invención es adecuada para ser usada en composiciones de lavado de telas industrial o doméstico, composiciones acondicionadoras de telas y composiciones para el lavado y acondicionamiento de telas (denominadas composiciones acondicionadoras del lavado). La presente invención puede ser aplicada también a composiciones para el cuidado de telas basadas en no detergentes industriales o domésticas, por ejemplo, composiciones de pulverización.
 - Las composiciones de lavado de telas según la presente invención pueden estar en cualquier forma adecuada, por ejemplo, polvos, polvos comprimidos, líquidos o barras de detergentes sólidos.
- Otros ingredientes completados incluyen tensioactivos hidrotropos, conservantes, materiales de carga, mejoradores de la detergencia, agentes complejantes, estabilizantes, perfumes per se, otros ingredientes detergentes convencionales o combinaciones de uno o más de los mismos, como se describe con posterioridad. La composición puede contener también otros ingredientes detergentes convencionales como, por ejemplo acondicionadores de telas que incluyen arcillas, mejoradores de la formación de espuma, supresores de espuma (antiespumantes), agentes anti-corrosión, antimicrobianos o inhibidores del deslustre.

Tensioactivos

25

35

40

45

50

55

60

Las composiciones para el lavado de telas según la presente invención comprenden un material detergente de lavado de telas seleccionado entre un tensioactivo aniónico no jabonoso, tensioactivos no iónicos, jabón, tensioactivos anfóteros, tensioactivos de iones híbridos y sus mezclas.

Las composiciones detergentes adecuadas para ser usadas en máquinas lavadoras de telas automáticas domésticas o industriales contienen generalmente un tensioactivo no jabonoso aniónico o tensioactivo no iónico, o combinaciones de los dos en una relación adecuada, como será conocido por el experto en la técnica, opcionalmente junto con jabón.

Están disponibles muchos compuestos activos como detergentes adecuados y se describen en detalle en la bibliografía, por ejemplo, en la publicación "Surface-Active Agents and Detergents", Volumenes I y II, de Schwartz, Perry & Berch.

Los tensioactivos pueden estar presentes en la composición a un nivel de 0,1 a 60% en peso.

Los tensioactivos aniónicos adecuados son bien conocidos por el experto en la técnica e incluyen alquil-bencenosulfonato, alquil-sulfatos primarios y secundarios, particularmente alquil-sulfatos primarios de C₈-C₁₅; alquil-étersulfatos; olefinos-sulfonatos; alquil-xileno-sulfonatos, dialquil-sulfosuccinatos; éter-carboxilatos; isetionatos; sarcosinatos; sulfonatos de ésteres de ácidos grasos y sus mezclas. Generalmente son preferidas las sales de sodio. Cuando se incluyen en la misma, la composición contienen habitualmente de aproximadamente 1% a aproximadamente 50%, preferentemente 10% p- 40% p basado en la composición de tratamiento de telas, de un tensioactivo aniónico como alquilbencenosulfonato lineal, alfa-olefinosulfonato, alquil-sulfato (sulfato de alcohol graso), alcohol-etoxisulfato, alcanosulfonato secundario, éster metílico de ácido alfa-sulfo-graso, ácido alquil- o alquenil-succínico o jabón. Los tensioactivos preferidos son alquil-éter-sulfatos y combinaciones de tensioactivos no iónicos de alquilo alcoxilado con alquil-sulfonatos o alquil-éter-sulfatos.

Los alquil-éter-sulfatos preferidos son de alquilo C₈-C₁₅ y tienen 2-10 moles de etoxilación. Los alquil-sulfatos preferidos son alquilbenceno-sulfonatos particularmente alquilbenceno-sulfonatos lineales que tienen una longitud de la cadena alquílica de C₈-C₁₅. El contraión para los tensioactivos es normalmente sodio, aunque puede ser usados

ES 2 386 491 T3

otros contraiones como TEA o amonio. Los materiales tensioactivos aniónicos adecuados están disponibles en el comercio como la gama "Genapol"® de la empresa Clariant.

Los tensioactivos no iónicos son también bien conocidos por el experto en la técnica e incluyen etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente de alcohol alifático de C₈-C₂₀ etoxilado con una media de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y, más especialmente los alcoholes alifáticos primarios y secundarios de C₁₀-C₁₅ etoxilados con una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos y no etoxilados incluyen alquil-poliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxi-amidas (glucamida). Pueden ser usadas mezclas de tensioactivos no iónicos. Cuando se incluyen en la presente invención, la composición contiene habitualmente de aproximadamente 0,2% a aproximadamente 40%, preferentemente de 1 a 20% p, más preferentemente 5 a 15% de un tensioactivo no iónico como etoxilato de alcohol, etoxilato de nonilfenol, alquil-poliglicósido, óxido de alquildimetilamina, monoetanolamida de ácido graso etoxilado, monoetanolamida de ácido graso, amida de ácido graso de polihidroxi-alquilo o derivados de N-acil-N-alquilo de glucosamina ("glucosamidas").

15

10

Los tensioactivos no iónicos que pueden ser usados incluyen los etoxilatos de alcoholes primarios y secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos de C_8 - C_{20} etoxilados con una media de 1 a 35 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y, más especialmente los alcoholes alifáticos primarios y secundarios de C_{10} - C_{15} etoxilados con una media de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol.

20

Pueden ser empleados niveles superiores de tensioactivo (hasta casi 100%) pero esto puede dejar poco espacio en la formulación para los mejoradores de la detergencia y otros componentes y puede conducir a un producto pegajoso que requiera un tratamiento especial.

25 <u>Hidrotropos</u>

El término "hidrotropo" significa generalmente un compuesto con la capacidad de aumentar las solubilidades, preferentemente solubilidades acuosas de ciertos compuestos orgánicos escasamente solubles. Ejemplos de hidrotropos incluyen xileno-sulfonato de sodio, SCM.

30

Disolventes

La composición puede comprender un disolvente como agua o un disolvente orgánico como alcohol isopropílico o glicol-éteres. Los disolventes están presentes normalmente en composiciones líquidas o de geles.

35

40

Agentes de quelación metálicos

La composición puede contener agentes quelantes metálicos como carbonatos, bicarbonatos y sesquicarbonatos. El agente quelante metálico puede ser un estabilizador de blanqueo (es decir un secuestrante de metales pesados. Los agentes de quelación adecuados incluyen etilendiamino-tetraacetato (EDTA) dietilen-triamino-pentaacetato (DTPA), etilendiamino-disuccinato (EDDS) y los polifosfonatos como los Dequests (marca registrada), etilendiamino-tetrametileno-fosfonato (EDTMP) y dietilentriamino-pentametileno-fosfato (DETPMP).

Mejoradores de la detergencia o agentes complejantes

45

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.

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

Ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia precipitantes 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 de zeolita P descrita en el documento EP-A-0.384.070.
- 60 La composición puede contener también 0-65% de un mejorador de la detergencia o agente complejante como ácido etilendiamino tetraacético, ácido dietilentriamino-pentacético, ácido alquil- o alquenil-succínico, ácido nitrilotriacético y los demás mejoradores de la detergencia mencionados con posterioridad. Muchos mejoradores de la detergencia son también agentes estabilizadores del blanqueo debido a su capacidad de complejar iones metálicos.
- 65 Cuando el mejorador de la detergencia está presente, las composiciones pueden contener adecuadamente menos de 20% p, preferentemente menos de 10% en peso y, lo más preferentemente menos de 10% p de mejorador de la

detergencia.

La composición puede contener como mejorador de la detergencia un aluminosilicato cristalino, preferentemente un aluminosilicato de metal alcalino, más preferentemente un aluminosilicato de sodio. Este está presente normalmente a un nivel menos de 15% p. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:

0,8-1,5 M₂O.Al₂O₃.0,8-6 SiO₂

en la que M es un catión monovalente, preferentemente sodio. Estos materiales contienen algo de agua enlazada 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 SiO₂ en la fórmula anterior. Pueden ser preparados fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como se describe ampliamente en la bibliografía. La reacción de tensioactivos 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 ser usados mejoradores de la detergencia de fosfatos. En esta técnica, el término "fosfato" abarca las especies de difosfato, trifosfato y fosfonato. Otras formas de mejoradores de la detergencia incluyen silicatos, como silicatos solubles, metasilicatos o silicatos en capas (por ejemplo, SKS-6 de la empresa Hoechst).

Para formulaciones de bajo coste pueden ser empleados carbonato (incluidos bicarbonato y sesquicarbonato) y/o citrato como mejoradores de la detergencia.

Enzimas

20

25

35

40

45

Pueden estar presentes una o más enzimas en una composición de la invención y cuando se pone en práctica un método de la invención.

Las enzimas especialmente contempladas incluyen proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, 30 peroxidasas/oxidasas, peptato-liasas y manasas o sus mezclas.

Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidos los mutantes químicamente modificados o tratados por ingeniería de proteínas. Ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), por ejemplo a partir de H. *lanuginosa (T. lanuginosus)* como se describe en los documentos EP 258.068 y EP 305.216 o a partir de *H. insolens* como se describe en el documento WO 96/13580, una *Pseudomonas* lipase, por ejemplo, *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (documento EP 218.272), *P. cepacia* (documento EP 331.376), *P. stutzeri* (documento GB 1.372.034), *P. fluorescens, Pseudomonas* sp. cepa SD 705 (documentos WO 95/06720 y WO 96/27002), P. *wisconsinensis* (document WO 96/12012), una lipasa de *Bacillus*, por ejemplo de *B. subtilis* (Dartois et al. (1993), Biochemica et Biophysica Acta, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (documento JP 64/744992) o *B. pumilus* (documento WO 91/16422).

Otros ejemplos de variantes de lipasas son los descritos en los documentos WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407225, EP 260105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 y WO 97/07202.

Las enzimas lipasas preferidas disponibles en el comercio incluyen Lipolase® y Lipolase Ultra®, Lipex® (de la empresa Novozymes A/S).

El método de la invención se puede llevar a cabo en presencia de fosfolipasa clasificada como ES31.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad respecto a fosfolípidos. Los fosfolípidos, como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una de las posiciones externa (sn-1) y media (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico a su vez, puede ser esterificado a un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de fosfolípidos. Se pueden distinguir varios tipos de actividad de fosfolipasa que incluyen fosfolipasa A₁ y A₂ que se hidrolizan en el grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2 respectivamente) para formar lisofosfolípido y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que se puede hidrolizar en el grupo acilo graso restante en lisofosfolípido. La fosfolipasa C y fosfolipasa D (fosfodiesterasa) liberan diacil-glicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

60 La enzima y la pro-fragancia pueden mostrar alguna interacción y se deben escoger de forma de que esta interacción no sea negativa. Algunas interacciones negativas pueden ser evitadas mediante la encapsulación de una u otra de la enzima y la pro-fragancia y/o otra segregación en el producto.

Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Es preferido el origen microbiano.

Pueden ser incluidos mutantes químicamente modificados o tratados por ingeniería de proteínas. La proteasa puede ser una serina proteasa o metalo-proteasa preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa de tipo

tripsina. Las enzimas proteasas disponibles en el comercio preferidas incluyen Alcalase®, Savinase®, Primase®, Duralase®, Dyrazym®, Esperase®, Everlase®, Polarzyme®, y Kannase®, (empresa Novozymes A/S), Maxatase®, Maxacal®, Maxapem®, Properase®, Purafect®, Purafect OxPr®, FN2® y FN3® (empresa Genencor International Inc.).

5

El método de la invención se puede llevar a cabo de cutinasa, clasificada en EC 3.1.1.74. La cutinasa usada según la invención puede ser cualquier origen. Preferentemente, las cutinasas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano o fúngico o de levaduras.

Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Estrán incluido los mutantes 10 químicamente modificados o tratados por ingeniería de proteínas. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas a partir de Bacillus, por ejemplo, una cepa especial de B. licheniformis, descrita más en detalle en el documento GB 1.296.839, o las cepas de Bacillus sp. descritas en los documentos WO 95/026397 o WO 00/060060. Las amilasas disponibes en el comercio son Duramyl®. Termamyl®. Termamyl Ultra®. Natalase®. Stainzyme®. Fungamyl® y B® (empresa Novozymes A/S), Rapidase® y Purastar® (de la empresa Genencor International Inc.). 15

Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluido los mutantes guímicamente modificados o tratados por ingeniería de proteínas. Las celulasas adeciadas incluyen celulasas de los géneros Bacillus, Pseudomonas, Humicola, Fusarium, Thielavia, Acremonium, por ejemplo las celulasas fúngicas producidas a partir de Humicola insolens, Thielavia terrestris, Myceliophthora thermophila, y Fusarium oxysporum descritas en los dosumentos US 4.435.307, US 5.648.263, US 5.691.178, US 5.776.757, WO 89/09259, WO 96/029397, y WO 98/012307. Las celulasas disponibles en el comercio incluyen Celluzyme®, Carezyme®, Endolase®, Renozyme® (empresa Novozymes A/S), Clazinase® y Puradax HA® (empresa Genencor International Inc.), y KAC-500(B)® (empresa Kao Corporation).

25

30

20

Las peroxidasas/oxidasas adecuadas incluyen las de origen vegetal/bacteriano o fúngico. Están incluido los mutantes químicamente modificados o tratados por ingeniería de proteínas. Ejemplos de peroxidasas útiles incluyen peroxidasas de Coprinus, por ejemplo, de C. cinereus y sus variantes y las descritas en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidasas disponibles en el comercio incluyen Guardzyme® and Novozym® 51004 (empresa Novozymes A/S).

Estabilizadores de enzimas

35

Cualquier enzima presente en la composición puede ser estabilizada usando agentes estabilizadores convencionales, por ejemplo, un poliol, como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éter de borato aromático o un derivado de ácido fenilborónico como ácido 4-formil-fenil-borónico y la composición puede ser formulada como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 92/197709 y WO 92/19708.

40 Perfumes per se

Las composiciones según la presente invención comprenderán también preferentemente algún perfume per se. Los

componentes útiles del perfume incluyen materiales de origen tanto natural como sintético. Incluyen compuestos únicos y mezclas. Ejemplos específicos de estos componentes se pueden encontrar en la bibliografía actial, por ejemplo, en el manual "Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients", 1975, CRC Press; Synthetic Food Adjuncts, 1947 por M. B. Jacobs, editado por Van Nostrand; o "Perfume and Flavor Chemicals" por S. Arctander 1969, Montclair, N.J. (USA). Estas sustancias son bien conocidas por el experto en la técnica de productos para el consumidos de perfumería, sabores y/o aromatizantes, es decir, para conferir un olor y/o un sabor o gusto al producto del consumidor tradicionalmente perfumado o con un sabor o para modificar el olor y/o el gusto de dicho producto del

50 consumidor.

> Mediante perfume en este contexto se quiere indicar no solamente una fragancia de producto completamente formulado, sino también componentes seleccionados de esa fragancia, particularmente los que son propensos a pérdidas, como los denominados "top notes".

55

45

Los "top notes" se definen por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Ejemplos de "Top-notes" bien conocidos incluyen esencias cítricas, linalool, acetate de linalilo, espliego, dihidromircenol, óxido rosa y cis-3-hexanol. Los "top notes" comprenden normalmente 15- 25% p de una composición de perfume y, en las realizaciones de la invención que contienen un nivel aumentado de "top notes" está previsto que al menos un 20% p esté presente en el encapsulado.

60

65

Una parte o la totalidad del perfume o pro-fragancia puede estar encapsulada, y los componentes de perfumes típicos que es ventajoso encapsular incluyen los que tienen un punto de ebullición relativamente bajo, preferentemente los que tienen un punto de ebullición de menos de 300, preferentemente 100-250ºC y las profragancias que pueden producir estos componentes.

Es ventajoso también encapsular componentes de perfumes que tengan un valor bajo de Log P (es decir, los que se dividan en partes en agua), preferentemente con un valor de Log P de menos de 3,0. Estos materiales de punto de ebullición relativamente bajo y Log P relativamente bajo han sido denominados ingredientes de perfume de "expansión retardada" e incluyen los siguientes materiales: caprolato de alilo, acetato de amilo, propionato de amilo, aldehído aniísico, anisol, benzaldehído, acetato de bencilo, bencil-cetona, alcohol bencílico, formiato de bencilo, isovalerato de bencilo, propionato de bencilo, beta-gamma-hexenol, goma de alcanfor, levo-carvona, d-carvona, alcohol cinámico, formiato de cinamilo, cis-jasmona, acetato de cis-3-hexenilo, alcohol cumínico, ciclal C, dimetil-bencilcarvinol, acetato de dimetil-bencil-carvinol, acetato de etilo, aceto-acetato de etilo, etil-amil-cetona, benzoato de etilo, butirato de etilo, etil-hexil-cetona, fenil-acetato de etilo, eucaliptol, eugenol, acetato de fenchilo, acetato de flor (acetato de triciclo-decenilo), fruteno (triciclo-decenil-propionato), geraniol, hexenol, acetato de hexenilo, acetato de hexilo, formiato de hexilo, alcohol hidratrópico, hidroxicitronelal, indona, alcohol isoamílico, iso-mentona, acetato de isopulegilo, isoquinolona, ligustral, linalool, óxido de linaol, formiato de linalilo, mentona, mentil-acetofenona, metilamil-cetona, antranilato de metilo, benzoato de metilo, bencil-acetato de metilo, metil-eugenol, metil-heptenona, heptino-carbonato de metilo, metil-heptil-cetona, metil-hexil-cetona, fenil-carbinil-acetato de metilo, salicilato de metilo, N-metil-antranilato de metilo, nerol, octalactona, alcohol octílico, p-cresol, p-cresol-metil-éter, p-metoxiacetofenona, p-metil-acetofenona, fenoxi-etanol, fenil-acetaldehído, fenil-etil-acetato, alcohol fenil-etílico, fenil-etildimetil-carbinol, acetato de prenilo, bornato de propilo, pulegona, óxido rosa, safrol, 4-terpinenol, alfa-terpinenol y/o viridina.

- 20 Es habitual que una pluralidad de componentes de perfumes 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 incluso siete o más componentes de perfumes diferentes de la lista proporcionada para perfumes de expansión retardada anteriormente proporcionados, presentes en el perfume.
- Otro grupo de perfumes a los que se puede aplicar la presente invención son los denominados materiales de "aromaterapia". Estos incluyen muchos componentes usados también en perfumería, incluidos componentes de aceites esenciales como salvia peluda, eucalipto, geranio, espliego, extracto de macío, neroli, nuez moscada, menta verde, hoja de violeta y valeriana. Por medio de la presente invención, estos materiales pueden ser transferidos a artículos textiles que serán llevados o de algún otro modo entrarán en contacto con el cuerpo humano (como pañuelos y ropa de cama).

Con el fin de que la invención se comprenda adicionalmente, se describe seguidamente con referencia a los siguientes ejemplos:

Tabla 1: Composición de ácidos grasos (% p) de algunos lípidos alimenticios.

10

15

	4:0 a 12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	18:1 (OH)	20:0	20:1	22:0	22:1	24:0
Ghee (grasa de manteca)	6-17	5-15	25-41	2-6	6-11	18-33	0-4	0		0-2	0-2		0-2	
Aceite de semilla de uva			7	0	3	22	67	0,9		0,1				
Aceite de semilla de cáñamo			6		2	12	55	25						
Aceite de girasol			6	0,1	5,6	17,8	68,7	0,2		0,3		0,8		0,1
Aceite de colza														
(uva con elevado contenido de ácido erúcico)			3		1	16	14	10		1	6		49	
(uva con bajo contenido de ácido erúcico)			4		2	56	26	10			2	0,2		
Manteca de cacao		0,1	26	0,3	34,4	34,8	3	0,2		1				
Aceite de ricino			_	1	1	3	4	0	90					

Aceite de oliva		10	0,7	2,3	78,1	7,3	0,6	0,4	0,3		
Palma	0,2	32-45		2,7	38-52	5-11					
Aceite de soja		11	0,5	4	22	53	7,5	1	1		

Eiemplos

Ejemplo I

10

15

Se prepararon emulsiones al 20% de los lípidos en un mezclador con encamisado a escala de laboratorio usando un propulsor de 3 paletas a 500 rpm y una temperatura del procedimiento de 50°C. Los lípidos se calentaron a ~ 50°C y se añadieron gota a gota a una solución al 1% de tensioactivo no iónico (Genapol LA 070, de la empresa Clariant). Después de mezclar suficientemente, la tanda se enfrío lentamente a temperatura ambiente y la emulsión se dejó sedimentar en una botella y se trató adicionalmente en un homogeneizador de alto cizallamiento Silverson (un minuto de mezcla al ajuste de velocidad más baja).

Muestras de láminas de algodón de aproximadamente 20 x 20 cm se rellenaron con estas emulsiones de la siguiente manera. Una botella de vidrio de 500 ml se rellenó con 200 g de agua corriente en la que se pesaron 20 o 10 g de la emulsión al 20% anterior y se agitó. A esto se pesó y añadió un nivel fijo de foto-blanqueador y se agitó. Seguidamente se añadieron dos muestras y se agitaron en un agitador de rodillos durante aproximadamente 30 minutos. Seguidamente las muestras se retiraron y se secaron por centrifugación. A partir del peso seco y húmedo de las muestras y la concentración de la emulsión se puedo calcular la cantidad de lípido (emulsión.

20 Tabla 2: Cantidad de lípido absorbido por muestras de 20 g de emulsión y una media de 0,090 mg de Acid Red 51 por g de tela.

Lípidos	Peso seco/g	Peso rellenado/g	Absorción/g	mg aceite/g de tela
Aceite de soja	12,56	27,37	14,81	21,44
Éster de azúcar Ryoto ER 290	12,52	27,24	14,72	21,31
Éster de azúcar de aceite de soja	12,44	27,06	14,62	21,16
Estol 1476	12,7	27,62	14,92	21,60
Sirius M40	13,09	28,03	14,94	21,63
Aceite de oliva virgen extra	15,08	32,51	17,43	25,23
Aceite de palma y canola	15,63	32,51	16,88	24,44
Aceite de coco	15,18	32,64	17,46	25,28
Escualeno	15,16	31,83	16,67	24,13

Acid Red 51 es eritrosina B (de la empresa Aldrich). Éster de azúcares Ryoto es un aceite de calidad alimenticia basado en una fuente de lípidos de erucatos (22:1) (de la empresa Mitsubishi). El éster de sacarosa de aceite de soja es un aceite hidrogenado de tacto (de la empresa Clariant). Los ésteres de sacarosa tienen una media de 4 enlaces éster. Estol 1476 es estearato de isobutilo (de la empresa Uniquema). Sirius M40 es principalmente un aceite mineral ligero de C₁₂-C₂₀ (de la empresa Silkolene). Escualeno es un aceite de triterpeno (C₃₀) poliinsaturado (de la empresa Sigma). Los aceites restantes fueron adquiridos de las estanterías de supermercados (Tesco).

30 Tabla 3. Cantidad de lípido absorbido por muestras para 10 g de emulsión para dos tratamientos con fotoblanqueador de una media de 0,090 mg de Acid Red 51 y una media de 0,246 mg de pentil-fenil-cetona por g de tela.

icia.				
Lípidos	Peso seco/g	Peso de relleno/ g	Absorción/g	Mg de aceite/g de tela
Ghee	12,74	27,76	15,02	11,23
Aceite de semilla de uva	12,72	27,59	14,87	11,13
Aceite de cáñamo	12,11	26,11	14,00	11,01
Aceite de girasol	12,08	26,05	13,97	11,01
Aceite de colza	12,04	26,62	14,58	11,53
Crema de cacao	12,26	27,73	15,47	12,02

Aceite de calabaza	12,16	27,98	15,82	12,39
Aceite de almendra dulce	12,31	26,79	14,48	11,20
Aceite de ricino	12,32	27,60	15,28	11,81
Aceite de jojoba	12,10	26,26	14,16	11,15

La pentil-cetona o hexanofenona es un foto-blanqueador de radicales (de la empresa Aldrich). La crema de cacao era Lipex Cococasoft (de la empresa AAK). El aceite de ricino era de una calidad pura (de la empresa Now). El aceite de jojoba era de la empresa Henry Lamotte. El aceite de almendras dulces era de la empresa Provital SA. Los aceites restantes fueron adquiridos de las estanterías de un supermercado (Tesco).

Las dos muestras tratadas para cada lípido y cada foto-blanqueador se secaron en cordel (interior) y en un dispositivo Weather-o-meter® (WOM) durante 30 minutos. El WOM produce una luz solar artificial y fue ajustado para proporcionar 385 W/m² en el intervalo UV visible (290-750 nm).

10

15

20

25

La muestra 1 era el testigo secado en cordel (C) frente a la cual se estimó la muestra 2 (W) de Weather-o-meter. Las muestras se mantuvieron en botellas cerradas en la parte superior bajo un estado de luz fluorescente para ser presentadas a un conjunto de miembros de estimación para evaluar la calidad de los olores en el espacio de cabeza y en las muestras. Los descriptores de los olores usados estaban basados en los conocidos en la técnica. Los miembros de estimación describieron el olor y asignaron un número para cuantificar la intensidad del olor que percibieron.

La comparación de olores entre el aceite saturado Estol 1476 y Sirius M40 y los aceites que contenían insaturación pusieron de manifiesto que las muestras irradiadas en el Weather-o-meter de los lípidos insaturados desde el comienzo habían desarrollado un olor penetrante de tipo blanqueador "ozónico" pronunciado etiquetado como "picante". NO es necesariamente un olor desagradable y la mayor parte del tiempo denotó una indicación de tela "limpia" no desigual a las telas lavadas y secadas en cordeles en el exterior.

Tabla 4. Descripción de los olores de aceites el mismo día secados en cordel (C) y secados en Weather-o-meter (W).

Olor		eite oliva		ılma anola		eite coco		Escualeno
Tratamiento	С	W	С	W	С	W	С	W
Frutoso		1						2 caramelo de miel
Verde			1					2
Limpio		1	1		1			1
Jabonoso					1		1	1
Lácteo								
Picante		2		2				1
Aceitoso	1	1	2	2		2	1	
Seboso				1				
Aceite de fritura				1		2		
Fruto insípido								
Pescado								

Tabla 5: Descripción de olores después de un día de permanencia bajo luz fluorescente.

^ I	Olor		eite oliva	_	lma ınola		ceite coco		Escualeno
	Tratamiento	С	W	O	W	С	W	С	W
Agradable	Frutoso				1				2 caramelo de miel

Verde								1
Limpio	1	1			1		1	1
Jabonoso	1	1	1	1	1			1
Lácteo								
Picante		3				1		1,5
Aceitoso	2	1	1	1	1	0,5	1	
Seboso			1	1	1	0,5		
Aceite de fritura								
Fruto insípido				1	1			
Pescado								

Los productos de oxidación inducida por la luz de escualeno eran particularmente dignos de apreciar en su cualidad de perfume distinto e inconfundible.

5 Tabla 6: Descripción de olores e intensidad de aceites con foto-blanqueador Red Acid 51 el primer día.

Olor	GI	nee		ceite illa de uva		eite áñamo		eite irasol		eite colza
Tratamiento	С	W	С	W	С	W	С	W	С	W
Frutoso									1	1
Verde					2					
Limpio	1									
Jabonoso		1							1	1
Lácteo		2								
Picante		2		1						
Aceitoso			1	2			1	1	1	1
Seboso										
Aceite de fritura										
Fruto insípido							2			
Pescado					2	3				

Tabla 6 (continuación). Descripción de olores e intensidad de aceites con foto-blanqueador Red Acid 51 el primer día.

Olor		ema acao	_	eite labaza		nendra ulce	_	eite icino	_	eite ojoba
Tratamiento	С	W	С	W	С	W	С	W	С	W
Frutoso		0,5		0,5			0,5			
Verde	0,5		0,5	1,5			1,5		0,5	
Limpio	0,5	1			1		1,5	1	1,5	2
Jabonoso	0,5		0,5		1					1,5
Lácteo	1									
Picante		0,5		1,5		1		0,5		1,5
Aceitoso		0,5				0,5		0,5		
Seboso			0,5							
Aceite de fritura		1	2	2,5				1		
Fruto insípido		0,5	1,5	2						

Pescado					
i escado					

Tabla 7. Descripción de olores e intensidad de aceites con 0,246 mg de pentil-fenil-cetona por g de tela.

Olor	G	hee		ceite illa de uva		ceite áñamo	_	eite jirasol		ceite colza
Tratamiento	С	W	С	W	С	W	С	W	С	W
Frutoso			1				1		1	
Verde							1		2	1
Limpio							1		2	
Jabonoso	1			2			1			
Lácteo	1	2,5		0			1	1		1,5
Picante										
Aceitoso	1									
Seboso										
Aceite de fritura									2	
Fruto insípido										
Pescado					2	2				

La pentil-fenil-cetona tiene un olor a fruta verde por sí mismo y las muestras C y W testigos de este fotoblanqueador se usaron como tales para una comparación en la Tabla 6. El testigo C tenía una intensidad de uno frutoso y uno verde. El testigo W por otra parte perdió el frutoso verde y surgió una apreciación picante de intensidad 1. Esta apreciación frutosa verde del foto-blanqueador por sí mismo era perceptible en las muestras tratadas y secadas en cordel para semilla de uva, cáñamo, girasol y colza, crema de cacao, calabaza, almendra y jojoba (como se indica mediante una intensidad de 1).

10

Tabla 7 (continuación). Descripción de olores e intensidad de aceites con 0,246 mg de pentil-fenil-cetona por g de tela

Olor	Crema de cacao		Aceite de calabaza		Almendra dulce		Aceite de ricino		Aceite de jojoba	
Tratamiento	С	W	С	W	С	W	С	W	С	W
Frutoso	1				1		1		1	
Verde			1							2
Limpio					1					
Jabonoso		1						2		2
Lácteo		2				2				
Picante										
Aceitoso			1				1	1		
Seboso										
Aceite de fritura	2									
Fruto insípido										
Pescado										

Para determinar los aromas volátiles de los propios ácidos grasos se prepararon emulsiones al 20% de ácidos oleico, linoleico y linolénico como se describió para los aceites anteriores y se rellenaron láminas de algodón hasta los niveles observados en la Tabla 3 con y sin foto-blanqueador Acid Red 51 a 0,0606 mg/g de nivel de tela. El conjunto de valoración de los olores se resume en la Tabla 8.

Resulta claro que el ácido linolénico con tres enlaces dobles da lugar a un olor apagado a pescado que puede ser perjudicial para el impacto global del perfume de la composición de lavandería.

Tabla 8. Aromas generados (después de un día a 20ºC) en láminas de algodón tratadas mediante emulsiones de

ácidos grasos.

Ácido graso*	Sin Acid	l Red 51	Con Acid Red 51			
	С	W	С	W		
Testigo (no iónico y agua)	Carga de lavandería secada en interior con olor a pescado ligeramente insípido	Carga de lavandería limpia Ligeramente aceitoso	Carga de lavandería secada en interior con olor a pescado ligeramente insípido	Carga de lavandería limpia		
Oleico	Carga de lavandería limpia Pepino verde	limpia limpia agradable, iresca y		Olor de perfume dulce fresco y limpio de caramelo/miel		
Linoleico	Carga de lavandería limpia Pepino verde	Limpio Verde ligeramente aceitoso	Limpia Verde Pepino	Olor de caramelo/miel dulce fresco y limpio volátiles picantes ozónicos		
linolénico	Fuerte a pescado	Aceitoso menos picante a pescado	Fuerte a pescado, verde ligero	Menos a pescado Algo verde Picante Caramelo ligeramente dulce		

^{*} Ácido oleico era un ensayo al 90% de la empresa Aldrich, linoleico era un ensayo al 60% de la empresa Sigma y linolénico era un ensayo al 70% con 25% de linoleico y 5% de oleico de la empresa Fluka.

Ejemplo II

5

20

Se lavó un paño de algodón tejido blanco a 20ºC en 2,0 g/l de un polvo de lavado de base que contenía: 18% de NaLAS, 73% de sales (silicato, tri-polifosfato de sodio, sulfato, carbonato), 3% de componentes menores que incluyen agente de contraste y enzimas y el resto impurezas y agua. Se usó una relación de líquido a paño de 30:1, cada lavado duró 30 minutos y se realizó con o sin la adición de un nivel variable de Tinolux BBS (una ftalocianina de Zn/Al sulfonada verde-azul de la empresa Ciba Speciality chemicals) y Acid Red 51. El nivel de colorante se cuantificó mediante la absorción óptica (5 cm de longitud de trayectoria) a 528 nm para Acid Red 51 y 670 nm para Tinolux BBS.

A continuación del lavado, el paño de algodón se aclaró dos veces, se secó y el color del paño se valoró seguidamente usando un reflectómetro (UV excluida para todas las mediciones y se expresó como el ángulo del tono). Un ángulo del tono de 180 corresponde al verde, un ángulo de 270 al azul y un ángulo del tono 0/360 al rojo. Los resultados se muestran en la tabla 9 siguiente:

Tabla 9

Absorción (AR51 a 528 nm)	Absorción (Tinolux BBS a 670 nm)	Ángulo del tono		
0	1,2	209		
0,03	1,17	225		
0,06	1,14	243		
0,09	1,11	258*		
0,12	1,08	278**		
0,15	1,05	295**		
0,18	1,02	301*		
0,21	0,99	306*		
0,24	0,96	308*		
0,3	0,9	322		
0,6	0,6	331		

0,9	0,3	334
1,2	0	337

Para la blancura, los ángulos del tono preferidos son entre 250 y 320, preferentemente 270 a 300 (como se marca con asteriscos). Como se indicó anteriormente, esto puede ser proporcionado por una mezcla de un fotoblanqueador de xanteno Acid Red y un foto-blanqueador de ftalocianina de Zn/Al sulfonado verde-azul.

Ejemplo III

Ejemplo de formulaciones de lavandería granulares A, B, C, D.

10 Tabla 10

Formulación		Α	В	С	D
NaLAS		15	20	10	14
NI (7EO)		-	-	-	10
Tripolifosfato de Na		7	15	-	-
Jabón		-	-	-	2
Zeolita A24		-	-	-	17
Silicato de sodio		5	4	5	1
Carbonato de sodio		25	20	30	20
Sulfato de sodio		40	33	40	22
Carboximetil-celulosa		0,2	0,3	-	0,5
Cloruro de sodio		-	-	-	5
Lipasa	0	,005	0,01	-	0,005
Proteasa	0	,005	0,01	-	0,005
Amilasa	0	,001	0,003	-	-
Celulasa		-	0,003	-	-
Agente de contraste		0,1	0,15	0,05	0,3
Direct violet 9	0,	,0002	0,00015	-	0.0001
Solvent violet 13		-	0,002	-	0,001
Acid Red 51	0	,002	0,002	0,0001	0,0003
Direct violet 54		-	-	0,0001	-
Foto-blanqueador de ftalocianina de Zn sulfonado	0	,002	0,004	0,0004	0,0005
Pro-fragancia		1,0	1,0	0,2	0,4
Agua/impurezas/componentes menores	r	esto	resto	resto	resto

REIVINDICACIONES

- 1. Una composición de limpieza y/o de cuidado de lavandería que comprende, separadamente, un foto-blanqueador y una pro-fragancia, en la que la pro-fragancia comprende al menos un enlace doble C-C no aromático, más preferentemente al menos dos enlaces dobles C-C, en la que la pro-fragancia comprende un aceite vegetal, y en la que el aceite vegetal comprende un mono-, di- o tri-acil-glicerol, fosfolípido, glicolípido, diol-lípido, cera, éster de esterol o tocoferol.
- 2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el foto-blanqueador es un foto-blanqueador de oxígeno singlete o un foto-blanqueador de radicales.
 - 3. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el foto-blanqueador comprende foto-blanqueador de oxígeno singlete.
- 15 4. Una composición según la reivindicación 3, en la que el foto-blanqueador comprende un compuesto de ftalocianina soluble en agua.
 - 5. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en la que el foto-blanqueador comprende un foto-blanqueador de radicales.
 - 6. Una composición según la reivindicación 5, en la que el foto-blanqueador de radicales absorbe luz para producir radicales orgánicos centrados en el átomo de carbono.
 - 7. Una composición según la reivindicación 6, en la que el foto-blanqueador de radicales comprende la estructura:

$$R_3$$
 R_2

20

25

30

35

40

45

en la cual: R_1 puede ser H, OH, oxi-alquilo C_1 - C_9 , R_2 y R_3 son, independientemente, H, alquilo C_1 - C_9 ramificado o lineal y A está opcionalmente sustituido con alquilo o oxi-alquilo C_1 - C_9 .

8. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la pro-fragancia comprende la estructura:

$$R_2$$
 H_2
 R_2

- 9. Una composición según la reivindicación 8, en la que la pro-fragancia comprende al menos uno de aceite de oliva, aceite de palma, aceite de canola, escualeno, aceite de semillas de girasol, aceite de germen de trigo, aceite de almendras, aceite de coco, aceite de semillas de uvas, aceite de colza, aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de cártamo, aceite de cacahuete, aceite de adormidera, aceite de palmiste, aceite de salvado de arroz, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de cucurbitáceas, aceite de jojoba, y aceite de semilla de mostaza.
- 10. Una composición según la reivindicación 8, en la que la pro-fragancia comprende 10% p o menos de restos que contienen tres enlaces dobles.
- 11. Una composición según la reivindicación 8, en la que la pro-fragancia comprende menos de 15% p de ácidos grasos saturados.
- 12. Una composición según la reivindicación 8, en la que la pro-fragancia comprende menos de 15% p de ácidos grasos con menos de 14 átomos de carbono.
 - 13. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente un colorante oscurecedor azul o violeta.

- 14. Una composición según la reivindicación 13, en la que el colorante oscurecedor es un colorante bis-azoico o tris-azoico.
- 15. Una composición según la reivindicación 13, en que el colorante oscurecedor es un direct violet que comprende las siguientes estructuras:

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

10

en las cuales: los anillos D y E pueden ser independientemente naftilo o fenilo, como se muestra; R_1 se selecciona entre hidrógeno y alquilo C_1 - C_4 , preferentemente hidrógeno; R_2 se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , fenilo sustituido o sin sustituir y naftilo sustituido o sin sustituir; R_3 y R_4 se seleccionan independientemente entre hidrógeno y alquilo C_1 - C_4 ; X e Y se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 y alcoxi C_1 - C_4 y C_1 - C_4 y C_2 - C_4 y C_4 - C_4 -

20

15

16. Una composición según la reivindicación 13, en la que el colorante se selecciona entre direct violet 7, direct violet 9, direct violet 11, direct violet 26, direct violet 31, direct violet 35, direct violet 40, direct violet 41, direct violet 51, direct violet 54, direct violet 99, acid blue 98, acid violet 50, acid blue 59, acid violet 17, acid black 1, acid blue 29, solvent violet 13, disperse violet 27, disperse violet 26, disperse violet 28, disperse violet 63, disperse violet 77, basic blue 16, basic blue 65, basic blue 66, basic blue 67, basic blue 71, basic blue 159, basic violet 19, basic violet 35, basic violet 38, basic violet 48, basic blue 3, basic blue 75, basic blue 95, basic blue 122, basic blue 124, basic blue 141, reactive blue 19, reactive blue 163, reactive blue 182, reactive blue 96 y sus mezclas.

25

17. Una composición según la reivindicación 3, en la que el colorante oscurecedor es un colorante de azina que comprende la siguiente estructura:

R_a N R_d R_d

30

en la que R_a , R_b , R_c y R_d se seleccionan entre: H, una cadena de alquilo C_1 a C_7 ramificada o lineal, bencilo, un fenilo y un naftilo; el colorante está sustituido con al menos un grupo SO_3 o -COO; el anillo B no porta un grupo con carga negativa o sal del mismo; el anillo A está opcionalmente sustituido para formar un naftilo y la estructura está opcionalmente sustituida con grupos seleccionados entre: amino, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, CI, Br,

ES 2 386 491 T3

I, F, NO₂ y sus mezclas.

5

10

- 18. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente un agente de contraste.
- 19. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente un polímero sustantivo para telas como adyuvante de depósito.
- 20. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
- a) al menos un foto-blanqueador, preferentemente un foto-blanqueador de f
talocianina, preferentemente a un nivel de 0,00001-1% p;
- b) al menos una pro-fragancia, preferentemente a un nivel de 0,001 a 10% p, más preferentemente 0,1 a 2% p;
- c) al menos un colorante oscurecedor, preferentemente un colorante directo bis-azoico, preferentemente con un pico de absorción óptica en el intervalo de 540-600 nm, preferentemente a un nivel de 0,000001-1% p;
- d) al menos un agente de contraste, preferentemente seleccionado entre el grupo que comprende: compuestos de
 di-estiril-bifenilo, compuestos de ácido di-amino-estilbeno-disulfónico y compuestos de pirazolina, preferentemente a un nivel de 0,005 a 2% p; y
 - e) opcionalmente, un adyuvante de depósito polímero para la pro-fragancia y/o perfume.
- 25. 21. Un método para lavar telas, que comprende la etapa de tratar las telas con una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-20.
 - 22. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-20, para perfumar artículos de telas.