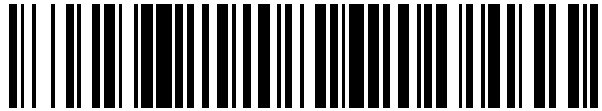


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 472**

51 Int. Cl.:

A61K 8/81 (2006.01)

A61Q 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2010 E 10725411 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 2445478**

54 Título: **Proceso para la producción de un polímero colorante**

30 Prioridad:

26.06.2009 EP 09163936

22.01.2010 WO PCT/CN2010/000101

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

15.10.2013

73 Titular/es:

UNILEVER NV (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

BATCHELOR, STEPHEN NORMAN;

BIRD, JAYNE MICHELLE;

CHEN, HONGGANG;

MENG, SHENG;

TAO, QINGSHENG y

WANG, JINFANG

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 425 472 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

Proceso para la producción de un polímero colorante

5 La presente invención se refiere a proporcionar un método para obtener polímeros colorantes.

Antecedentes de la invención

10 El documento WO 2005/003274, concedido a Unilever, da a conocer que pueden incluirse colorantes matizantes en formulaciones de detergentes para potenciar la blancura de prendas de vestir.

El documento 9B567714 da a conocer usar contra en productos de detergentes. El documento WO 09/090125 da a conocer colorantes catiónicos unidos covalentemente a polímeros.

15 El documento DE 1217912 da a conocer un proceso para abrillantar materiales textiles.

La síntesis de colorante matizante-polímeros orgánicos sintéticos requería la síntesis del monómero colorante y luego una reacción de polimerización posterior. Sería deseable tener una vía de síntesis más sencilla.

20 Sumario de la invención

Los polímeros colorantes obtenidos mediante el método según la reivindicación 1 pueden usarse para dar matices a materiales textiles o para proporcionar indicaciones de color para detergentes para el lavado de ropa y acondicionadores de tejidos. Los polímeros colorantes se sintetizan fácilmente. Los polímeros colorantes también proporcionan beneficios de eliminación de suciedad.

La presente invención proporciona un método para obtener un colorante-polímero, comprendiendo el método la etapa de hacer reaccionar un polímero con una amina primaria de un colorante para formar el colorante-polímero, en el que el polímero tiene un grupo para reaccionar con la amina primaria, seleccionándose el grupo de: isocianato; oxazolona; epóxido; éster y anhídrido, preferiblemente epóxido o anhídrido, lo más preferiblemente anhídrido.

Descripción detallada de la invenciónDescripción de reacciones

35 Se preparan polímeros colorantes con modificación tras la polimerización usando polímeros reactivos, que portan grupos reactivos funcionales que reaccionan con el grupo NH₂ de un colorante.

40 Se hace reaccionar el grupo NH₂ de un colorante con el isocianato; la oxazolona, el epóxido, el éster y/o el anhídrido del polímero reactivo. De las clases de ésteres, se prefieren ésteres activados.

La modificación tras la polimerización usando polímeros reactivos se describe en detalle en Gauthier, M.A., Gibson, M.I., y Klok H-A., Angew. Chem. Int. Ed 2009 48, 48058.

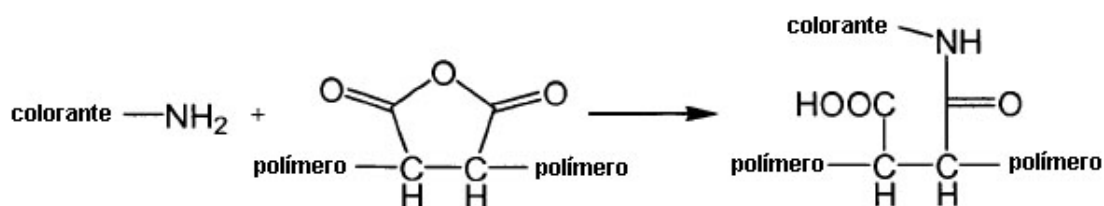
45 Los siguientes son ejemplos de hacer reaccionar un colorante con un polímero según la presente invención. Preferiblemente el polímero no contiene una amina primaria.

Reacción (a)



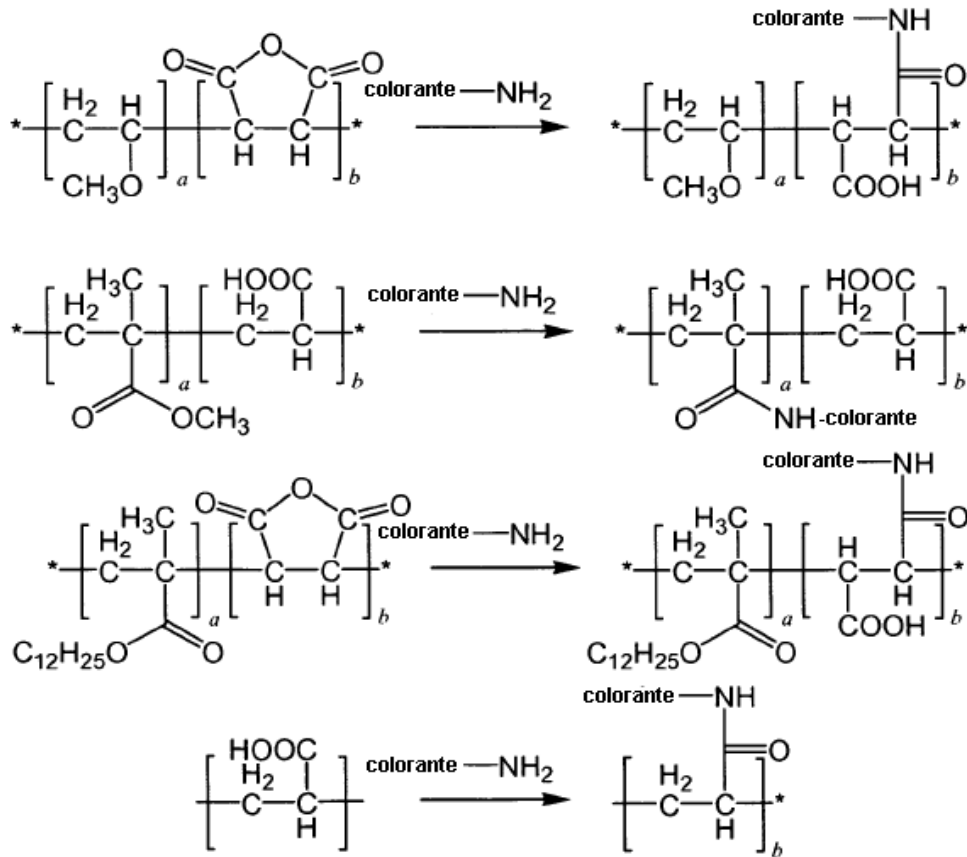
50 en la que R es H, alquilo, arilo o se selecciona de modo que el grupo COOR forma un anhídrido.

Lo más preferiblemente la reacción es de la forma:



55

Ejemplos no limitativos de polímeros formados mediante tales reacciones son:



5 Pueden usarse catalizadores para acelerar las reacciones.

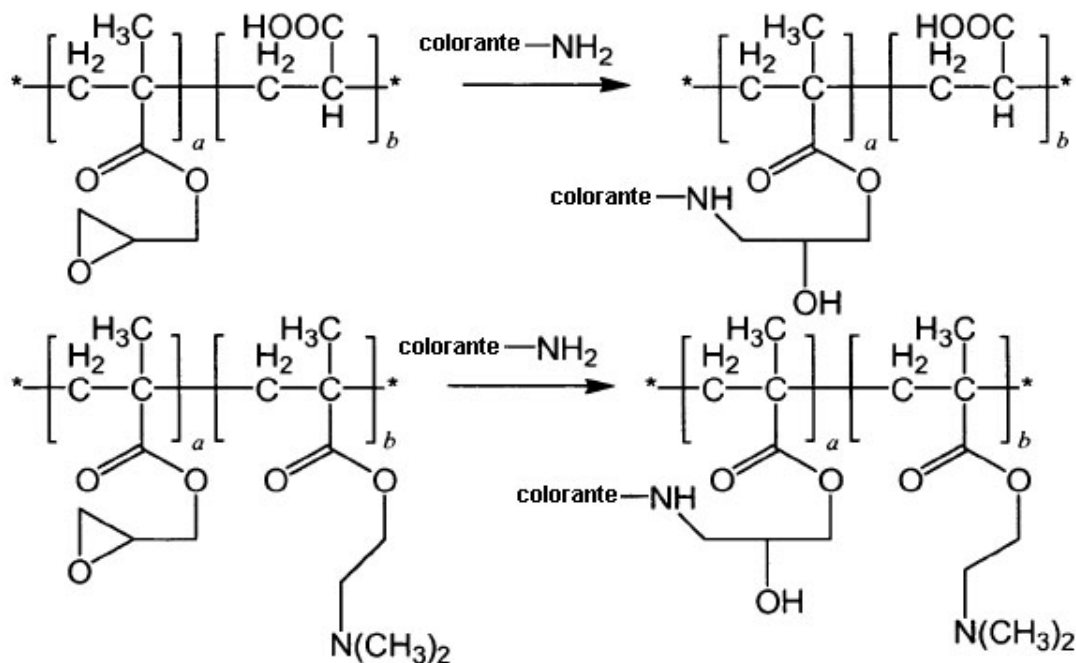
Tales reacciones se comentan en *Macromolecules* 1994, 27, 7121-7126.

Reacción (b)



10

Ejemplos no limitativos de polímeros formados mediante tales reacciones:



Descripción de colorantes

- 5 Se describen colorantes en Industrial Dyes (K.Hunger ed, Wiley VCH 2003). Se indican muchos colorantes en el Color Index (Society of Dyers and Colourists y American Association of Textile Chemists and Colorists).

El colorante que tiene una amina primaria puede ser cualquier color pero el colorante es preferiblemente azul o violeta. Preferiblemente, el polímero se hace reaccionar con el mismo resto colorante. En otro aspecto pueden hacerse reaccionar diferentes tipos de restos colorantes con el polímero, por ejemplo pueden hacerse reaccionar colorantes azules y rojos con el polímero para proporcionar un buen matiz mientras se minimiza el deslustre. Para minimizar el deslustre mientras se proporciona un buen matiz la razón en peso de colorante azul:colorante rojo es de desde 10:1 hasta 10:4, preferiblemente de 10:1 a 10:2.

- 15 El colorante no contiene grupos reactivos ni dobles enlaces polimerizables. Un colorante que contiene grupos reactivos está constituido por un cromóforo que está unido a un grupo reactivo que experimenta reacciones de adición o sustitución con grupos -OH, -SH y -NH₂ para formar enlaces covalentes. Se describen colorantes reactivos en Industrial Dyes (K.Hunger ed, Wiley VCH 2003). Se indican muchos colorantes reactivos en el Color Index (Society of Dyers and Colourists y American Association of Textile Chemists and Colorists). Son grupos reactivos, por ejemplo, diclorotriazinilo, difluorocloropirimidina, monofluorotriazinilo, dicloroquinoxalina, vinilsulfona, difluorotriazina, monoclorotriazinilo, bromoacrilamida y tricloropirimidina.

Los colorantes son moléculas orgánicas que tienen un coeficiente de absorción mayor que 4000, preferiblemente mayor que 10000 mol⁻¹ l cm⁻¹ en cualquier longitud de onda en el intervalo de 400-700 nm, preferiblemente de 540 a 640 nm. Se miden coeficientes de absorción molar preferiblemente en un disolvente orgánico, preferiblemente propan-2-ol, usando una célula de 1, 5 ó 10 cm.

Se prefieren colorantes aniónicos y neutros. El colorante es aniónico y neutro en disolución acuosa a un pH en el intervalo de desde 4 hasta 10. Los colorantes son lo más preferiblemente aniónicos.

El colorante se selecciona preferiblemente de colorantes orgánicos seleccionados de las siguientes clases de cromóforos: antraquinona, azo, oxazina, azina, trifenodioxazina, trifenilmetano, xanteno y ftalocianina, más preferiblemente clases de cromóforos azo, antraquinona y azina, lo más preferiblemente azo y antraquinona. El colorante preferido es una antraquinona. El colorante debe contener un grupo NH₂ que esté unido covalentemente a un anillo aromático del colorante.

Preferiblemente el polímero colorante es azul o violeta. Preferiblemente el polímero colorante proporciona un color azul o violeta a la tela con un ángulo de tono de 240 a 345, más preferiblemente de 265 a 330, lo más preferiblemente de 270 a 300. La tela usada para determinar el ángulo de tono es sábana de algodón tejido no mercerizado blanqueado con lejía.

Colorantes preferidos que contienen grupos -NH₂ para tales reacciones se seleccionan de: violeta ácido 1; violeta ácido 3; violeta ácido 6; violeta ácido 11; violeta ácido 13; violeta ácido 14; violeta ácido 19; violeta ácido 20; violeta

ácido 36; violeta ácido 36:1; violeta ácido 41; violeta ácido 42; violeta ácido 43; violeta ácido 50; violeta ácido 51; violeta ácido 63; violeta ácido 48; azul ácido 25; azul ácido 40; azul ácido 40:1; azul ácido 41; azul ácido 45; azul ácido 47; azul ácido 49; azul ácido 51; azul ácido 53; azul ácido 56; azul ácido 61; azul ácido 61:1; azul ácido 62; azul ácido 69; azul ácido 78; azul ácido 81:1; azul ácido 92; azul ácido 96; azul ácido 108; azul ácido 111; azul ácido 215; azul ácido 230; azul ácido 277; azul ácido 344; azul ácido 117; azul ácido 124; azul ácido 129; azul ácido 129:1; azul ácido 138; azul ácido 145; violeta directo 99; violeta directo 5; violeta directo 72; violeta directo 16; violeta directo 78; violeta directo 77; violeta directo 83; negro alimentario 2; azul directo 33; azul directo 41; azul directo 22; azul directo 71; azul directo 72; azul directo 74; azul directo 75; azul directo 82; azul directo 96; azul directo 110; azul directo 111; azul directo 120; azul directo 120:1; azul directo 121; azul directo 122; azul directo 123; azul directo 124; azul directo 126; azul directo 127; azul directo 128; azul directo 129; azul directo 130; azul directo 132; azul directo 133; azul directo 135; azul directo 138; azul directo 140; azul directo 145; azul directo 148; azul directo 149; azul directo 159; azul directo 162; azul directo 163; negro alimentario 2; negro alimentario 1 estando el grupo amida ácida sustituido por NH₂; violeta básico 2; violeta básico 5; violeta básico 12; violeta básico 14; violeta básico 8; azul básico 12; azul básico 16; azul básico 17; azul básico 47; azul básico 99; azul disperso 1; azul disperso 5; azul disperso 6; azul disperso 9; azul disperso 11; azul disperso 19; azul disperso 20; azul disperso 28; azul disperso 40; azul disperso 56; azul disperso 60; azul disperso 81; azul disperso 83; azul disperso 87; azul disperso 104; azul disperso 118; violeta disperso 1; violeta disperso 4, violeta disperso 8, violeta disperso 17, violeta disperso 26; violeta disperso 28; violeta disolvente 26; azul disolvente 12; azul disolvente 13; azul disolvente 18; azul disolvente 68 y azul disolvente 76.

Se seleccionan colorantes preferidos adicionales de colorantes monoazo que contienen un grupo fenilo unido directamente al grupo azo, en los que el grupo fenilo tiene grupos NH₂ unidos covalentemente al mismo.

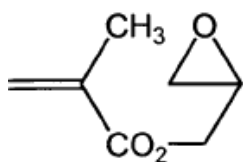
Ejemplos de colorantes adecuados de otros colores son rojo ácido 33, rojo ácido 30, rojo ácido 34, amarillo ácido, verde ácido 20, verde ácido 33, marrón ácido 4, marrón ácido 9.

Descripción del polímero

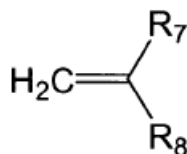
El polímero es un polímero orgánico que es incoloro, es decir que cuando el polímero está disuelto en un disolvente orgánico tiene un coeficiente de extinción de absorción molar máximo menor que 100 mol⁻¹ l cm⁻¹ en el intervalo de 400 a 700 nm, preferiblemente menor que 10 mol⁻¹ l cm⁻¹.

Pueden formarse polímeros adecuados mediante reacción de polimerización de un monómero que contiene un grupo reactivo, con comonómeros adicionales. El comonómero no contiene aminas primarias.

Preferiblemente el polímero se obtiene mediante polimerización de anhídrido maleico o



y un comonómero de la forma:



en la que R₇ y R₈ son grupos orgánicos seleccionados independientemente de: H; alquilo C₁-C₈; O-alquilo C₁-C₈; C(O)OH; CO₂-alquilo C₁-C₁₈; CO₂C₁-C₄N(alquilo C₁-C₄)₂; -C(O)N(alquilo C₁-C₁₈)₂; -C(O)N(alquil C₁-C₁₈)H; -C(O)NH₂; grupo heteroaromático; fenilo; bencilo; poliéter; pirrolidona; imidazol; ciano; Cl y F. Preferiblemente, R₇ se selecciona de H y CH₃ y R₈ se selecciona de -OMe y OEt.

Cuando se especifica C₁-C₁₈, un intervalo preferido es de C₁ a C₄.

Ejemplos adicionales de copolímero formado mediante polimerización de un monómero reactivo con acrilatos; metacrilatos; mezclas de acrilato de etilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico; mezclas de vinilpirrolidona con olefinas de cadena larga; mezclas de vinilpirrolidona y metacrilatos de dimetilaminoetilo; mezclas de vinilpirrolidona y aminopropilmetacrilamidas; mezclas de vinilpirrolidona/aminopropilo; mezclas de vinilpirrolidonas y metacrilatos de aminoetilo cuaternizado; mezclas de vinilcaprolactama/vinilpirrolidona/metacrilatos de aminoetilo; mezclas de caprolactama/vinilpirrolidona/metacrilatos de aminoetilo; mezclas de estireno y ácido acrílico; ácidos acrílicos;

mezclas de co-ácido maleico con hidrocarburos insaturados; mezclas de ácido maleico, vinilpirrolidona, vinilimidazol y/o monómero hidrófobo; mezclas de vinilpirrolidona con acetato de vinilo; mezclas de copolímeros de ácido maleico/acrílico; mezclas de copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico; mezclas adicionales de los monómeros mencionados anteriormente.

5

Polímero colorante

Preferiblemente, el polímero colorante es de color azul o violeta. Preferiblemente el polímero colorante proporciona un color azul o violeta a la tela con un ángulo de tono de 240 a 345, más preferiblemente de 265 a 330, lo más preferiblemente de 270 a 300. La tela usada para determinar el ángulo de tono es sábana de algodón tejido no mercerizado blanqueado con lejía.

10

Preferiblemente el polímero contiene del 0,1 al 30% molar de colorante, más preferiblemente del 1 al 15% molar de unidades de monómeros colorantes, lo más preferiblemente del 2 al 10% molar.

15

Los monómeros dentro del polímero pueden disponerse de cualquier manera adecuada. Por ejemplo como copolímeros alternantes presentan residuos de monómero regularmente alternantes; copolímeros periódicos tienen tipos de residuos de monómero dispuestos en una secuencia de repetición; copolímeros al azar tienen una secuencia al azar de tipos de residuos de monómero; copolímeros estadísticos tienen residuos de monómero dispuestos según una regla estadística conocida; copolímeros de bloque tienen dos o más subunidades de homopolímeros unidas mediante enlaces covalentes. Lo más preferiblemente el polímero es un copolímero al azar. El polímero debe tener un peso molecular de 2000 y mayor. Intervalos preferidos son desde 2000 hasta 8000000, intervalos más preferidos son desde 2000 hasta 5000000, lo más preferiblemente de 20000 a 3000000. En este contexto el peso molecular es el peso molecular promedio en número. Es la media aritmética habitual de los pesos moleculares de las macromoléculas individuales. Se determina midiendo el peso molecular de j moléculas de polímero, sumando los pesos, y dividiendo entre j . Los pesos moleculares se determinan mediante cromatografía de permeación en gel.

20

25

Tensioactivo

La composición para el lavado de ropa comprende entre el 2 y el 70 por ciento en peso de un tensioactivo, lo más preferiblemente del 10 al 30% en peso. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema de tensioactivos pueden elegirse de los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents" vol. 1, de Schwartz & Perry, Interscience 1949, vol. 2 de Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicado por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª ed., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferiblemente los tensioactivos usados están saturados.

30

35

Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que pueden usarse incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquilfenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno o bien solo o bien con óxido de propileno. Compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquilfenol C_6 a C_{22} -óxido de etileno, generalmente de 5 a 25 EO, es decir de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos condensación de alcoholes lineales o ramificados primarios o secundarios C_8 a C_{18} alifáticos con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 EO.

40

Compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son habitualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfonatos y sulfatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la parte de alquilo de radicales acilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes superiores C_8 a C_{18} , producidos por ejemplo a partir de aceite de coco o de sebo, alquilbencenosulfonatos C_9 a C_{20} de sodio y potasio, particularmente alquilbencenosulfonatos C_{10} a C_{15} secundarios lineales de sodio; y alquil gliceril éter-sulfatos de sodio, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados de aceite de coco o sebo y alcoholes sintéticos derivados de petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquilobencenosulfonatos C_{11} a C_{15} de sodio y alquilsulfatos C_{12} a C_{18} de sodio. También pueden aplicarse tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328177 (Unilever), que muestran resistencia a la precipitación con sales, los tensioactivos de poliglicósidos de alquilo descritos en el documento EP-A-070074 y monoglicósidos de alquilo.

45

50

55

Sistemas de tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos detergentes aniónicos con no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos indicados en el documento EP-A-346995 (Unilever). Se prefiere especialmente un sistema de tensioactivos que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario C_{16} a C_{18} junto con etoxilato de alcohol primario C_{12} a C_{15} con de 3 a 7 EO.

60

El detergente no iónico está presente preferiblemente en cantidades mayores que el 10%, por ejemplo del 25 al 90% en peso del sistema de tensioactivos. Los tensioactivos aniónicos pueden estar presente por ejemplo en cantidades en el intervalo de desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 40% en peso del sistema de tensioactivos.

65

En otro aspecto que también se prefiere, el tensioactivo puede ser uno catiónico de manera que la formulación es un acondicionador de tejidos.

5 Compuesto catiónico

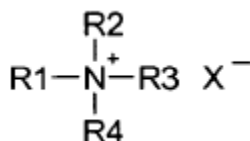
Cuando se usa la presente invención como acondicionador de tejidos, necesita contener un compuesto catiónico.

Los más preferidos son compuestos de amonio cuaternario.

10 Es ventajoso si el compuesto de amonio cuaternario es un compuesto de amonio cuaternario que tiene al menos una cadena de alquilo C₁₂ a C₂₂.

Se prefiere si el compuesto de amonio cuaternario tiene la siguiente fórmula:

15



20

en la que R¹ es una cadena de alquilo o alquenoilo C₁₂ a C₂₂; R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo C₁ a C₄ y X⁻ es un anión compatible. Un compuesto preferido de este tipo es el compuesto de amonio cuaternario, bromuro de cetil-trimetil-amonio cuaternario.

25

Una segunda clase de materiales para su uso con la presente invención son el amonio cuaternario de la estructura anterior en la que R¹ y R² se seleccionan independientemente de una cadena de alquilo o alquenoilo C₁₂ a C₂₂; R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo C₁ a C₄ y X⁻ es un anión compatible.

Otros compuestos de amonio cuaternario adecuados se dan a conocer en el documento EP 0239910 (Proctor and Gamble).

30

Se prefiere si la razón de tensioactivo catiónico con respecto a no iónico es de desde 1:100 hasta 50:50, más preferiblemente de 1:50 a 20:50.

35

El compuesto catiónico puede estar presente desde el 1,5% en peso hasta el 50% en peso del peso total de la composición. Preferiblemente el compuesto catiónico puede estar presente desde el 2% en peso hasta el 25% en peso, un intervalo de composición más preferido es desde el 5% en peso hasta el 20% en peso.

El material de suavizado está presente preferiblemente en una cantidad de desde el 2 hasta el 60% en peso de la composición total, más preferiblemente desde el 2 hasta el 40%, lo más preferiblemente desde el 3 hasta el 30% en peso.

40

La composición comprende opcionalmente una silicona.

Adyuvantes o agentes complejantes

45

Pueden seleccionarse materiales adyuvantes de 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales de precipitación, 3) materiales de intercambio iónico de calcio y 4) mezclas de los mismos.

Los ejemplos de materiales adyuvantes secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos, tales como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos, tales como ácido etilendiaminatetraacético.

50

Los ejemplos de materiales adyuvantes de precipitación incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio.

55

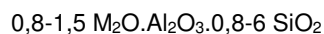
Los ejemplos de materiales adyuvantes de intercambio iónico de calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos cristalinos o amorfos insolubles en agua, de los cuales las zeolitas son los representantes mejor conocidos, por ejemplo zeolita A, zeolita B (también conocida como zeolita P), zeolita C, zeolita X, zeolita Y y también la zeolita tipo P tal como se describe en el documento EP-A-0384070.

60

La composición también puede contener el 0-65% de un adyuvante o agente complejante tal como ácido etilendiaminatetraacético, ácido dietilentiainapentaacético, ácido alquil o alquenoilsuccínico, ácido nitrilotriacético o los otros adyuvantes que se mencionan a continuación. Muchos adyuvantes también son agentes estabilizantes del blanqueamiento gracias a su capacidad para complejar iones de metales.

La zeolita y el carbonato (carbonato (incluyendo bicarbonato y sesquicarbonato)) son adyuvantes preferidos.

La composición puede contener como adyuvante un aluminosilicato cristalino, preferiblemente un aluminosilicato de metal alcalino, más preferiblemente un aluminosilicato de sodio. Está presente normalmente a un nivel menor que el 15% en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:



en la que M es un catión monovalente, preferiblemente sodio. Estos materiales contienen algo de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio iónico de calcio de al menos 50 mg de CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO₂ en la fórmula anterior. Pueden prepararse fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, tal como se describe ampliamente en la bibliografía. La razón de tensoactivos con respecto a aluminosilicato (cuando está presente) es preferiblemente mayor que 5:2, más preferiblemente mayor que 3:1.

Alternativa o adicionalmente a los adyuvantes de aluminosilicato, pueden usarse adyuvantes de fosfatos. En esta técnica el término "fosfato" abarca difosfato, trifosfato y especies de fosfonatos. Otras formas de adyuvante incluyen silicatos, tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos estratificados (por ejemplo SKS-6 de Hoechst).

Preferiblemente la formulación de detergente para el lavado de ropa es un formulación de detergente para el lavado de ropa sin adyuvante de fosfato, es decir, contiene menos del 1% en peso de fosfato. Preferiblemente la formulación de detergente para el lavado de ropa tiene adyuvante de carbonato.

Agente fluorescente

La composición comprende preferiblemente un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes se conocen bien y muchos de tales agentes fluorescentes están disponibles comercialmente. Habitualmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total del agente o de los agentes fluorescentes usada en la composición es generalmente de desde el 0,005 hasta el 2% en peso, más preferiblemente del 0,01 al 0,1% en peso. Clases preferidas de agentes que fluorescen son: compuestos de di-estiril-bifenilo, por ejemplo Tinopal (marca comercial) CBS-X, compuestos de ácido di-amina-estilben-di-sulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca comercial) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN. Agentes que fluorescen preferidos son: 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol de sodio, 4,4'-bis[[4-anilin-6-(N-metil-N-2-hidroxi)etil]amino-1,3,5-triazin-2-il]amino}estilben-2-2'-disulfonato de disodio, 4,4'-bis[[4-anilin-6-morfolin-1,3,5-triazin-2-il]amino}estilben-2-2'-disulfonato de disodio y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de disodio.

Se prefiere que la disolución acuosa usada en el método tenga presente un agente que fluoresce. Cuando está presente un agente que fluoresce en la disolución acuosa usada en el método, está preferiblemente en el intervalo de desde 0,0001 g/l hasta 0,1 g/l, preferiblemente de 0,001 a 0,02 g/l.

Perfume

Preferiblemente la composición comprende un perfume. El perfume está preferiblemente en el intervalo de desde el 0,001 hasta el 3% en peso, lo más preferiblemente del 0,1 al 1% en peso. Se proporcionan muchos ejemplos adecuados de perfumes en la CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, publicada por CFTA Publicacions y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80ª edición anual, publicada por Schnell Publishing Co.

Es común que esté presente una pluralidad de componentes de perfume en una formulación. En las composiciones de la presente invención se prevé que haya cuatro o más, preferiblemente cinco o más, más preferiblemente seis o más o incluso siete o más componentes de perfume diferentes.

En mezclas de perfumes preferiblemente del 15 al 25% en peso son notas de salida. Notas de salida se definen por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Se seleccionan notas de salida preferidas de aceites cítricos, linalol, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

Pueden usarse perfume y nota de salida para indicar el beneficio de blancura de la invención.

Se prefiere que la composición de tratamiento para el lavado de ropa no contenga un blanqueador de peróxigeno, por ejemplo, percarbonato de sodio, perborato de sodio y perácido.

Otros polímeros

La composición puede comprender uno o más polímeros adicionales. Ejemplos son carboximetilcelulosa, polietilenglicol, poli(alcohol vinílico), poliacrilatos tales como poliácidos, copolímeros de ácido maleico/acrílico y

copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

Preferiblemente están ausentes de la formulación polímeros presentes para impedir la deposición de colorantes, por ejemplo polivinilpirrolidona, poli(N-óxido de vinilpiridina) y polivinilimidazol.

5

Enzimas

Se prefiere que estén presentes una o más enzimas en una composición de la invención y cuando se pone en práctica un método de la invención.

10

Preferiblemente, el nivel de cada enzima es de desde el 0,0001% en peso hasta el 0,1% en peso de proteína.

Las enzimas especialmente contempladas incluyen proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidasa/oxidasas, pectatoliasas y mananasas, o mezclas de las mismas.

15

Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados por ingeniería de proteínas o químicamente modificados. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo de *Thermomyces*), por ejemplo de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) tal como se describe en los documentos EP 258068 y EP 305216 o de *H. insolens* tal como se describe en el documento WO 96/13580, una lipasa de *Pseudomonas*, por ejemplo de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (documento EP 218272), *P. cepacia* (documento EP 331376), *P. stutzeri* (documento GB 1.372.034), *P. fluorescens*, cepa SD 705 de *Pseudomonas sp.* (documentos WO 95/06720 y WO 96/27002). *P. wisconsinensis* (documento WO 96/12012), una lipasa de *Bacillus*, por ejemplo de *B. subtilis* (Dartois *et al.* (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131; 253-360) o *B. pumilus* (documento WO 91/16422).

20

Otros ejemplos son variantes de lipasas tales como las descritas 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 97107202, WO 00/60063.

25

Las enzimas lipasas disponibles comercialmente preferidas incluyen Lipolase™ y Lipolase Ultra™, Lipex™ (Novozymes A/S).

30

El método de la invención puede llevarse a cabo en presencia de fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Tal como se usa en el presente documento, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad frente a fosfolípidos. Los fosfolípidos, tales como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en posiciones una externa (sn-1) y una central (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede estar esterificado con un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de fosfolípidos. Pueden distinguirse varios tipos de actividad fosfolipasa, incluyendo fosfolipasas A₁ y A₂ que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso restante en el lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacilglicerol o ácido fosfatídico respectivamente.

35

40

La enzima y el colorante matizante pueden mostrar alguna interacción y deben elegirse de manera que esta interacción no sea negativa. Algunas interacciones negativas pueden evitarse mediante la encapsulación de uno u otro de la enzima o el colorante matizante y/u otra segregación dentro del producto.

45

Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere de origen microbiano. Se incluyen mutantes modificados por ingeniería de proteínas o químicamente modificados. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metaloproteasa, preferiblemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa de tipo tripsina. Las enzimas proteasas disponibles comercialmente preferidas incluyen Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrazym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™ y Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™ y FN3™ (Genencor International Inc.).

50

El método de la invención puede llevarse a cabo en presencia de cutinasa (clasificada en EC 3.1.1.74). La cutinasa usada según la invención puede ser de cualquier origen. Preferiblemente las cutinasas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, fúngico o de levaduras.

55

Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados por ingeniería de proteínas o químicamente modificados. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas de *Bacillus*, por ejemplo una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita en más detalle en el documento GB 1.296.839, o las cepas de *Bacillus sp.* dadas a conocer en los documentos WO 95/026397 o WO 00/060060. Amilasas disponibles comercialmente son Duramyl™, Termamil™, Termamilo Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamil™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor International Inc.).

60

Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados por ingeniería de proteínas o químicamente modificados. Las celulasas adecuadas incluyen las celulasas de los géneros

65

Bacillus, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, por ejemplo las celulasas fúngicas producidas a partir de *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila* y *Fusarium oxysporum* dadas a conocer en los documentos 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 comercialmente incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.) y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

Las peroxidadas/oxidadas adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados por ingeniería de proteínas o químicamente modificados. Los ejemplos de peroxidadas útiles incluyen peroxidadas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus* y variantes de las mismas tal como se dan a conocer en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Peroxidadas disponibles comercialmente incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

Estabilizadores de enzimas

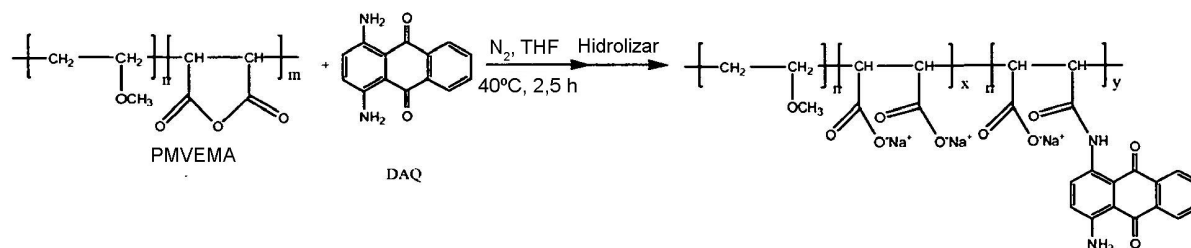
Cualquier enzima presente en la composición puede estabilizarse usando agentes estabilizantes convencionales, por ejemplo, un poliol tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster borato aromático, o un derivado de ácido fenilborónico tal como ácido 4-formilfenilborónico, y la composición puede formularse tal como se describe por ejemplo en los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

Quando los grupos alquilo son lo suficientemente largos como para formar cadenas ramificadas o cíclicas, los grupos alquilo abarcan cadenas de alquilo lineal, cíclico y ramificado. Los grupos alquilo son preferiblemente lineales o ramificados, lo más preferiblemente lineales.

El artículo indefinido “un” o “una” y su correspondiente artículo definido “el/la” tal como se usa en el presente documento significa al menos uno, o uno o más, a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1. Modificación tras la polimerización

Esquema de reacción



Se obtuvieron 1,4-diaminoantraquinona (DAQ) (calidad técnica al 90%) y poli(metil vinil éter-alt-anhídrido maleico) (PMVEMA, CAS: 9011-16-9, Mn=80000, Mw=210000) de Aldrich y se usaron tal como se recibieron. Se cargaron 2,044 g de PMVEMA (0,013 mol de anhídrido maleico) y 40 ml de THF seco en un frasco redondo de tres bocas de 100 ml equipado con un condensador y una barra de agitación magnética. Se purgó la mezcla con corriente de N₂ y se agitó a 40°C durante 15 min. Entonces se añadieron lentamente 0,284 g de DAQ (0,0012 mol) disueltos en 20 ml de THF en el reactor y se llevó a cabo la reacción a 65°C durante 8 horas. Se vertió la mezcla de reacción enfriada en 500 ml de éter de petróleo para su precipitación. Se lavó adicionalmente el polímero resultante con CHCl₃ tres veces para eliminar los colorantes que no reaccionaron y después se secó a vacío a t.a. durante la noche. Finalmente, se sometió el polímero resultante que contenía anhídrido maleico que no había reaccionado a tratamiento de hidrolización produciendo grupos de ácido carbónico de acidez moderada.

Se repitió la síntesis con diferentes cantidades de DAQ proporcionando polímeros con diversos niveles de sustitución de colorante.

Ejemplo 2. UV-VIS de polímeros colorantes

Se registraron los espectros de UV-VIS de los polímeros colorantes del ejemplo 2 en agua desmineralizada con polímero colorante 1 g/l. Se registraron los espectros de UV-VIS de los polímeros colorantes del ejemplo 3 en agua desmineralizada con polímero colorante 1 g/l y que contenían 1 g/l de tensioactivo de alquilbencenosulfonato lineal (LAS). Los resultados se proporcionan en las tablas a continuación y se proporciona un código de identificación a cada polímero.

Nivel de inclusión nominal de DAQ	Código	$\lambda_{\text{máx.}}$ en el intervalo de 400-700 nm	Absorbancia (1 cm) a $\lambda_{\text{máx.}}$ para 1 g/l en agua
-----------------------------------	--------	---	---

0,64	P1	540	0,16
2,4	P2	540	0,45
4,8	P3	540	1,12
9,6	P4	540	1,34

Ejemplo 3. Deposición de lavado

5 Se usaron juntos tejidos de poliéster blanco tricotado (microfibra), de nailon-elastano (80:20) tricotado y de algodón no mercerizado tejido blanco en 4 g/l de un detergente que contenía el 15% de tensioactivo de alquilbencenosulfonato lineal (LAS), el 30% de Na₂CO₃, el 40% de NaCl, restos minoritarios incluían calcita y agente que fluoresce y humedad. Se realizaron lavados en agua con una dureza de 6º franceses a temperatura ambiente con una razón de baño con respecto a tela de 30:1, durante 30 minutos. Entonces se repitió esto una vez más para lograr 2 lavados en total. Tras los lavados, se aclararon las telas dos veces en agua, se secaron, se midió su espectro de reflectancia en un reflectómetro y se expresó el color como valores de CIE L* a* b* (excluido de UV).

10 Se repitió el experimento con la adición de los polímeros colorantes del ejemplo 2. Se añadieron los polímeros proporcionando 5 ppm en la disolución de lavado. Se expresó la deposición de los colorante-polímeros en los tejidos como el valor de Δb de manera que Δb = b(control) - b(polímero colorante)

15 Los valores positivos indicaban un azulamiento del tejido, debido a la deposición de colorante-polímero.

Colorante-polímero	Δb del 4º lavado	
	Algodón	Nailon-elastano
P2	0,4	2,9
P4	0,5	5,0

20 Los colorante-polímeros se depositaron en tejidos de nailon-elastano y algodón.

Una ventaja añadida es que el colorante-polímero también facilita la eliminación de suciedad y altera el tacto del tejido.

Ejemplo 4. Eliminación de suciedad

25 Se lavaron juntos tejidos de poliéster blanco tricotado (microfibra), algodón no mercerizado tejido blanco y un monitor de manchas sebo [WFK 10 D (algodón), (suministrado por WFK-Testgewebe GmbH, Adlerstr. 42, D-4150)] en 4 g/l de un detergente que contenía el 15% de tensioactivo de alquilbencenosulfonato lineal (LAS), el 30% de Na₂CO₃, el 40% de NaCl, restos minoritarios incluían calcita y agente que fluoresce y humedad. Se realizaron lavados en agua con una dureza de 6º franceses a temperatura ambiente con una razón de baño con respecto a tela de 30:1, durante 30 minutos. Tras los lavados, se aclararon las telas dos veces en agua, se secaron, se midió su espectro de reflectancia en un reflectómetro (excluido de UV).

30 Se repitió el experimento con la adición de 1 ppm en la disolución de lavado de polímero de colorante P4 del ejemplo 3.

35 Se midió la eliminación de suciedad en la tela WFK10D como el cambio en % de reflectancia a 460 nm antes y después del lavado: ΔR₄₆₀ = R₄₆₀ (después del lavado) - R₄₆₀ (antes del lavado).

40 Se repitieron los experimentos 4 veces y se calcularon los valores promedios de ΔR₄₆₀. Los resultados fueron

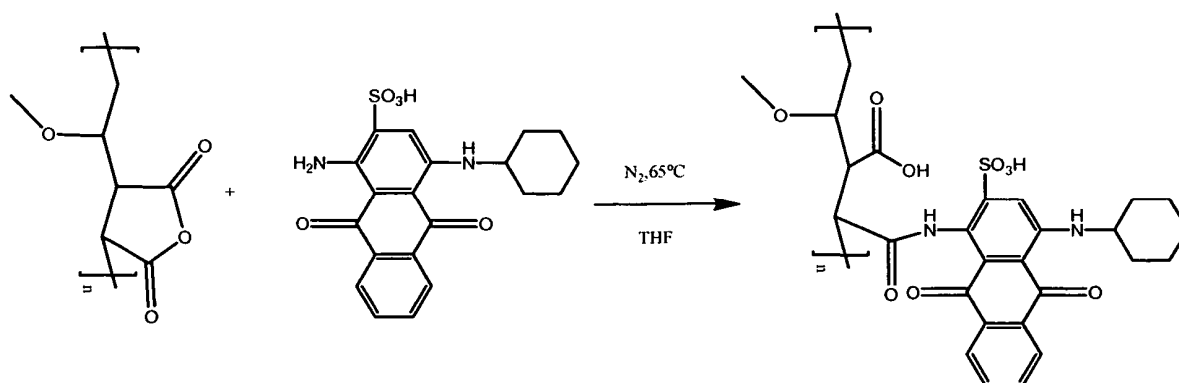
ΔR₄₆₀ (control) = 5,1

ΔR₄₆₀ (P4) = 6,2

45 El polímero colorante P4 aumenta la eliminación de suciedad.

Ejemplo 5. Polímeros colorantes modificados tras la polimerización con colorante aniónico

50 Se repitió la reacción el ejemplo 1 usando el colorante cargado aniónico azul ácido 62 (AB62).



Se mezcló 1 g del polímero con 0,1 g del colorante en 50 ml de tetrahidrofurano y se calentó a 65°C durante 8 horas. Se precipitó el polímero colorante resultante en éter de petróleo y se secó a vacío. Se realizó la reacción dos veces con polímeros con pesos moleculares iniciales (Mw) de 200.000 y 2.000.000 y se codificaron los polímeros colorantes resultantes como P5 y P6. Se obtuvieron polímeros de ISP (Gantrez™ AN 119 y An169, respectivamente).

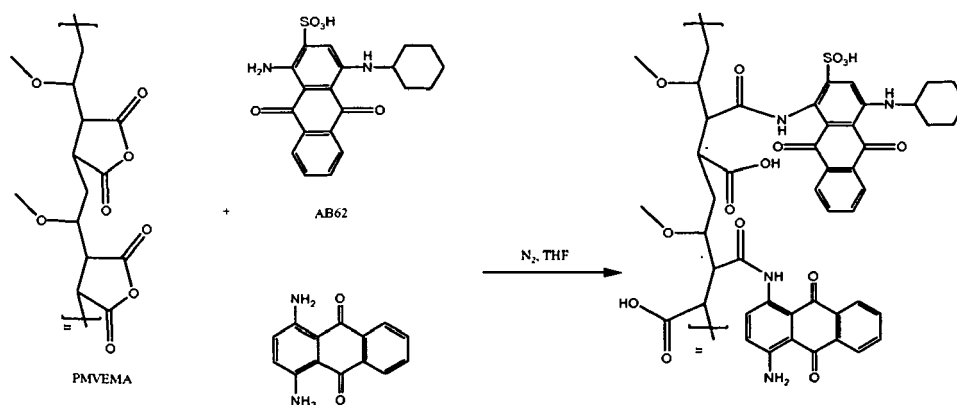
Los polímeros colorantes resultantes tenían color azul.

Se repitió el experimento de lavado del ejemplo 3 con los polímeros colorantes actuales.

Colorante-polímero	Δb del 4º lavado	
	Algodón	Nailon-elastano
P5	1,0	2,4
P6	0,9	2,6

Ejemplo 6. Polímeros colorantes modificados tras la polimerización con colorantes tanto aniónicos como no cargados

Se repitió la reacción del ejemplo 5 usando AB62 y DAQ.



Se mezcló 1 g del polímero (PMVEMA, CAS: 9011-16-9, Mn=80000, Mw=210000) con 0,069 g de azul ácido 62 y 0,030 g de DAQ del colorante en 50 ml de tetrahidrofurano y se calentó a 65°C durante 8 horas. Se precipitó el polímero colorante resultante en éter de petróleo y se secó a vacío. Se codificó el polímero colorante resultante como P7.

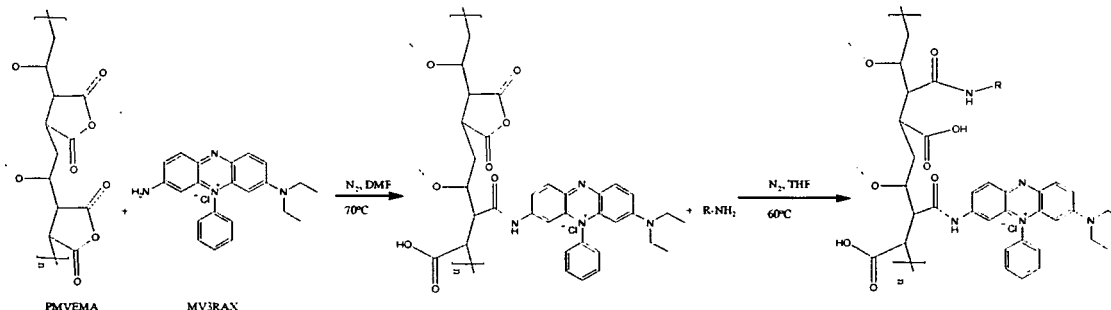
Se repitió el experimento de lavado del ejemplo 3 con P7.

Colorante-polímero	Δb del 4º lavado	
	Algodón	Nailon-elastano
P7	1,1	4,4

Ejemplo 7. Polímeros colorantes modificados tras la polimerización con colorante catiónico

Se repitió la reacción del ejemplo 5 usando el colorante de azina catiónico MV3RAX. Se prepararon los polímeros colorantes, para dos se incluyó una etapa de reacción adicional, que implicaba la unión de una alquilamina a grupos anhídrido de una manera análoga al colorante.

5



Se mezcló 1 g del polímero (PMVEMA, CAS: 9011-16-9, Mn=80000, Mw=210000) con 0,05 g de colorante MV3RAX en 15 ml de dimetilformamida y se calentó a 70°C durante 6 horas. Se precipitó el polímero colorante resultante en éter de petróleo, se hidrolizó en agua a 50°C y se secó a vacío. Se codificaron los polímeros colorantes resultantes como P8.

10

Se sintetizaron dos polímeros colorantes adicionales. En este caso, en lugar de hidrolización en agua, se disolvió el polímero colorante en tetrahidrofurano y se calentó con 0,038 g de C₈H₁₇NH₂ o 0,055 g de C₁₂H₂₅NH₂ durante 12 horas a 60°C. Se precipitó el polímero colorante resultante en éter de petróleo, se hidrolizó en agua a 50°C y se secó a vacío. Se codificaron los polímeros como P9 y P10, respectivamente.

15

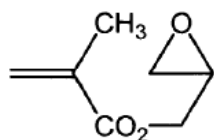
Se repitió el experimento de lavado del ejemplo 3 con P8, P9 y P10.

Colorante-polímero	Δb del 2º lavado
	Algodón
P8	0,5
P9	0,3
P10	0,3

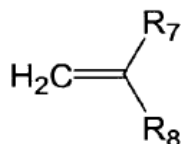
20

REIVINDICACIONES

1. Método para obtener un colorante-polímero, comprendiendo el método la etapa de hacer reaccionar un polímero con una amina primaria de un colorante para formar el colorante-polímero, en el que el polímero tiene un grupo para reaccionar con la amina primaria, seleccionándose el grupo de: isocianato; oxazolona; epóxido; éster y anhídrido.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el grupo para reaccionar con la amina primaria se selecciona de: epóxido y anhídrido.
3. Método según la reivindicación 2, en el que el grupo para reaccionar con la amina primaria es anhídrido.
4. Método según la reivindicación 1, 2 ó 3, en el que el colorante se selecciona de: antraquinona, azo, oxazina, azina, trifenodioxazina, trifenilmetano, xanteno y ftalocianina.
5. Método según la reivindicación 3, en el que el colorante se selecciona de: antraquinona; azina y azo.
6. Método según la reivindicación 5, en el que el colorante se selecciona de: antraquinona y azo.
7. Método según la reivindicación 6, en el que el colorante es antraquinona.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el que el polímero se obtiene mediante polimerización de anhídrido maleico o



y un comonomero de la forma:



en la que R_7 y R_8 son grupos orgánicos seleccionados independientemente de: H; alquilo C_1-C_8 ; O-alquilo C_1-C_8 ; $C(O)OH$; CO_2 -alquilo C_1-C_{18} ; $CO_2C_1-C_4N$ (alquilo C_1-C_4) $_2$; $-C(O)N$ (alquilo C_1-C_{18}) $_2$; $-C(O)N$ (alquil C_1-C_{18})H; $-C(O)NH_2$; grupo heteroaromático; fenilo; bencilo; poliéter; pirrolidona; imidazol; ciano; Cl y F.

9. Método según la reivindicación 8, en el que R_7 se selecciona de: H y CH_3 y R_8 se selecciona de: -OMe y OEt.
10. Método según cualquier reivindicación anterior 1 a 9, en el que el colorante se selecciona de: violeta ácido 1; violeta ácido 3; violeta ácido 6; violeta ácido 11; violeta ácido 13; violeta ácido 14; violeta ácido 19; violeta ácido 20; violeta ácido 36; violeta ácido 36:1; violeta ácido 41; violeta ácido 42; violeta ácido 43; violeta ácido 50; violeta ácido 51; violeta ácido 63; violeta ácido 48; azul ácido 25; azul ácido 40; azul ácido 40:1; azul ácido 41; azul ácido 45; azul ácido 47; azul ácido 49; azul ácido 51; azul ácido 53; azul ácido 56; azul ácido 61; azul ácido 61:1; azul ácido 62; azul ácido 69; azul ácido 78; azul ácido 81:1; azul ácido 92; azul ácido 96; azul ácido 108; azul ácido 111; azul ácido 215; azul ácido 230; azul ácido 277; azul ácido 344; azul ácido 117; azul ácido 124; azul ácido 129; azul ácido 129:1; azul ácido 138; azul ácido 145; violeta directo 99; violeta directo 5; violeta directo 72; violeta directo 16; violeta directo 78; violeta directo 77; violeta directo 83; negro alimentario 2; azul directo 33; azul directo 41; azul directo 22; azul directo 71; azul directo 72; azul directo 74; azul directo 75; azul directo 82; azul directo 96; azul directo 110; azul directo 111; azul directo 120; azul directo 120:1; azul directo 121; azul directo 122; azul directo 123; azul directo 124; azul directo 126; azul directo 127; azul directo 128; azul directo 129; azul directo 130; azul directo 132; azul directo 133; azul directo 135; azul directo 138; azul directo 140; azul directo 145; azul directo 148; azul directo 149; azul directo 159; azul directo 162; azul directo 163; negro alimentario 2; negro alimentario 1 estando el grupo amida ácida sustituido por NH_2 ; violeta básico 2; violeta básico 5; violeta básico 12; violeta básico 14; violeta básico 8; azul básico 12; azul básico 16; azul básico 17; azul básico 47; azul básico 99; azul disperso 1; azul disperso 5; azul disperso 6; azul disperso 9; azul disperso 11; azul disperso 19; azul disperso 20; azul disperso 28; azul disperso 40; azul disperso 56; azul disperso 60; azul disperso 81; azul disperso 83; azul disperso 87; azul disperso 104; azul disperso 118; violeta disperso 1; violeta disperso 4, violeta disperso 8, violeta disperso 17, violeta disperso 26; violeta disperso 28; violeta disolvente 26; azul disolvente 12; azul disolvente 13; azul disolvente 18; azul disolvente 68 y azul disolvente 76.