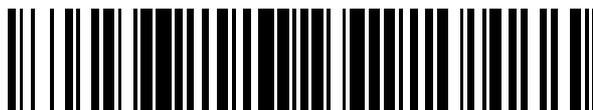


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 477 518**

51 Int. Cl.:

C09B 69/10 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C11D 3/40 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

D06P 1/38 (2006.01)

D06P 1/384 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2011 E 11703844 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2534206**

54 Título: **Polímeros colorantes**

30 Prioridad:

09.02.2010 WO PCT/CN2010/000181

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

17.07.2014

73 Titular/es:

**UNILEVER NV (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**BATCHELOR, STEPHEN, NORMAN;
BIRD, JAYNE, MICHELLE;
CHEN, WEI;
MENG, SHENG;
TAO, QINGSHENG y
WANG, JINFANG**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 477 518 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

Polímeros colorantes

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la provisión y el uso de polímeros colorantes oscurecedores de lavandería.

Antecedentes de la invención

10 El documento WO 2006/055787 (Procter & Gamble) describe formulaciones de lavandería que contienen un polímero de éter de celulosa covalentemente unido a un colorante reactivo para blanquear una tela celulósica.

15 El documento WO 92/17523 describe agentes supresores de la suciedad no iónicos.

Sumario de la invención

20 Se ha encontrado que los colorantes reactivos unidos a polímeros de poliésteres solubles en agua (RDPET) se depositan bien en telas de algodón en un primer lavado, sin un depósito inaceptablemente grande a poliéster, algodón, nilón y elastano después de múltiples lavados.

Se encuentran ventajas de anti-ensuciamiento con los RDPET a niveles sorprendentemente bajos que no son observadas con el PET solo.

25 En un aspecto, la presente invención proporciona un método para obtener un polímero colorante, comprendiendo el método la etapa de hacer reaccionar un polímero con un colorante reactivo para formar un polímero colorante, en que el polímero está comprendido por comonomeros de un dicarboxilato de fenilo, un oxialquilenoxi y un polioxialquilenoxi y el polímero comprende al menos un grupo OH libre.

30 La presente invención se extiende también a polímeros colorantes que pueden ser obtenidos a partir del método.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de tratamiento de lavandería que comprende:

35 (i) de 2 a 70% p de un tensioactivo; y

(ii) de 0,0001 a 20,0% p del polímero colorante, preferentemente de 0,01 a 5% p.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para tratar una materia textil de lavandería, comprendiendo el método las etapas de:

40 (i) tratar una materia textil con una solución acuosa del polímero colorante, comprendiendo la solución acuosa de 10 ppb a 500 ppm del polímero colorante (preferentemente 0,1 a 50 ppm, lo más preferentemente, 0,5 a 20 ppm) y de 0,0 g/l a 3 g/l, preferentemente de 0,3 a 2 g/l de un tensioactivo;

45 (ii) opcionalmente aclarar; y

(iii) secar la materia textil.

50 Preferentemente, la composición de tratamiento de lavandería es granular y preferentemente la composición granular contiene carbonato de sodio con tensioactivos predominantemente aniónicos, lo más preferentemente LAS.

Descripción detallada de la invención**Polímero**

55 Los poliésteres de ácidos tereftálicos y otros ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen propiedades de supresión de la suciedad están ampliamente descritos en la técnica, en particular los denominados PET/POET (poli(tereftalato de etileno)/poli(tereftalato de oxietileno) y PET /PEG (poli(tereftalato de etileno)/polietilenglicol) que se describen, por ejemplo en los documentos US 3.557.039 (ICI), GB 1.467.098 y EP 1305A (Procter & Gamble). Otras publicaciones de patentes que describen polímeros supresores de la suciedad que son productos de condensación de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alcoholes dihidroxilados incluyen los documentos EP 185427A, EP 241984A, EP241985 A y EP 272033 A y los documentos 92/17523 (Procter & Gamble) y WO 2009/138177 (Clariant).

65 El polímero debe tener al menos un mol de grupo OH libre por mol de polímero, para permitir el enlace covalente al (o los) colorante(s) reactivo(s). Lo más preferentemente, el polímero comprende al menos dos grupos OH libres.

Preferentemente, los grupos OH son los grupos terminales del polímero.

5 Preferentemente el oxialquilenoxi $[-O(CH_2)_tO-]$ se selecciona entre oxi-1,2-propileneoxi $[-OCH_2CH(Me)O-]$; oxi-1,3-propileneoxi $[O-CH_2CH_2CH_2O-]$; y oxi-1,2-etileneoxi $[-OCH_2CH_2O-]$ (t es un número entero). Como es evidente, uno o más de los grupos CH_2 del oxialquilenoxi pueden estar sustituidos con grupo(s) alquilo de C1 a C4.

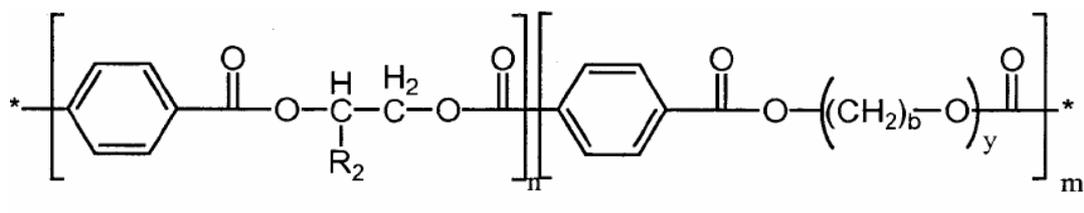
10 El polioxialquilenoxi facilita la solubilidad en agua del polímero. Preferentemente, el polioxialquilenoxi $[-O(CH_2)_w-]_sO-$ se selecciona entre polioxi-1,2-propileneoxi $[-O(CH_2CH(Me))_2O-]$; polioxi-1,3-propileneoxi $[O-CH_2CH_2CH_2-]_sO-$ y polioxi-1,2-etileneoxi $[O-CH_2CH_2-]_sO-$. El polioxialquilenoxi puede ser una mezcla de diferentes oxialquilenoxi. Pueden estar presentes diferentes tipos de polioxialquilenoxi en el polímero (s y w son números enteros).

Preferentemente, el dicarboxilato de fenilo es un dicarboxilato de 1,4-fenilo. Preferentemente, el dicarboxilato de fenilo es de la forma $-OC(O)C_6H_4C(O)O-$.

15 Ejemplos de polímeros preferidos que se hacen reaccionar con el colorante reactivo son un PET/POET (poli(tereftalato de etileno)/ poli(tereftalato de oxietileno)), PEG/POET (polietilenglicol/poli(tereftalato de oxietileno)) o polímero de PET/PEG (poli(tereftalato de etileno)/polietilenglicol). Lo más preferentemente, un PET/POET.

La estructura de un polímero preferido se expone a continuación

20



en la cual

25 R_2 se selecciona entre H o CH_3 , preferentemente H, b es 2 ó 3, preferentemente 2;

y es 2 a 100, preferentemente 5 a 50;

30 n y m son independientemente 1 a 100, preferentemente 2 a 30; y los grupos terminales (terminaciones) de los polímeros son $(CH_2)_bOH$.

35 Los polímeros pueden ser sintetizados mediante una diversidad de vías, por ejemplo una reacción de esterificación de terftalato de dimetilo con etilenglicol y polietilenglicol; esta reacción se expone en la publicación Polymer Bulletin 28, 451-458 (1992). Otro ejemplo sería la esterificación directa de ácido terftálico con etilenglicol y/o propilenglicol o prolipropilenglicol.

Otro ejemplo sería una transesterificación de poli(tereftalato de etileno) con un polietilenglicol o polipropilenglicol.

40 Es preferido que el peso molecular medio numérico del polímero esté en el intervalo de 1.000 a 50.000, preferentemente que el peso molecular medio del polímero esté en el intervalo de 1.000 a 15.000, más preferentemente de 2.000 a 10.000.

Colorantes reactivos.

45 Un colorante reactivo se puede considerar que está constituido por un cromóforo que está conectado a un grupo reactivo. Los colorantes reactivos experimentan reacciones de adición o sustitución con grupos-OH, -SH y $-NH_2$ para formar enlaces covalentes. El cromóforo puede estar conectado directamente al grupo reactivo o a través de un grupo de puente. El cromóforo sirve para proporcionar un color y el grupo reactivo se enlaza covalentemente a un sustrato.

50 Se describen colorantes reactivos en la publicación Industrial Dyes (K. Hunger ed, Wiley VCH 2003). Muchos colorantes reactivos son citados en el índice de colores (Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists).

55 Los grupos reactivos preferidos de los colorantes reactivos son diclorotriazinilo, difluorocloropirimidino, monofluorotriazinilo, dicloroquinoxalino, vinilsulfona, difluorotriazino, monoclorotriazinilo, bromoacrilamido y tricloropirimidino.

Los grupos reactivos más preferidos son monoclorotriazinilo, diclorotriazinilo y vinilsulfonilo.

Los cromóforos se seleccionan preferentemente entre azo, antraquinona, ftalocianina, formazano y trifendioxazina. Más preferentemente, azo, antraquinona, ftalocianina y trifentioxazina. Lo más preferentemente, azo y antraquinona.

5 Los colorantes reactivos se seleccionan preferentemente entre colorantes azul reactivo, negro reactivo, rojo reactivo o violeta reactivo. Preferentemente, se usan mezclas de colorantes reactivos para proporcionar efectos óptimos de oscurecimiento. Las mezclas preferidas se seleccionan entre negro reactivo y rojo reactivo, azul reactivo y rojo reactivo, negro reactivo y violeta reactivo, azul reactivo y violeta reactivo. Preferentemente, el número de restos de colorante azul o negro está en exceso de los restos de colorantes rojo o violeta. Lo más preferentemente, se usa una combinación azul reactivo y rojo reactivo.

15 Ejemplos de colorantes de rojo reactivo son reactive red 21, reactive red 23, reactive red 180, reactive red 198, reactive red 239, reactive red 65, reactive red 66, reactive red 84, reactive red 116, reactive red 136, reactive red 218, reactive red 228, reactive red 238, reactive red 245, reactive red 264, reactive red 267, reactive red 268, reactive red 269, reactive red 270, reactive red 271, reactive red 272, reactive red 274, reactive red 275, reactive red 277, reactive red 278, reactive red 280, reactive red 281, reactive red 282.

20 Ejemplos de colorantes azoicos de negro reactivo son reactive black 5, reactive black 31, reactive black 47, reactive black 49.

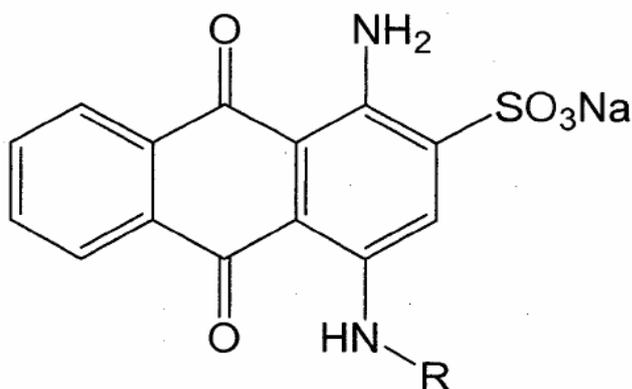
Ejemplos de colorantes azoicos de azul reactivo son reactive blue 59, reactive blue 238, reactive blue 260, reactive blue 265, reactive blue 267, reactive blue 270, reactive blue 271, reactive blue 275. Los colorantes azoicos de azul reactivo son preferentemente bis-azoicos.

25 Ejemplos de colorantes de trifendioxazina de azul reactivo son reactive blue 266, reactive blue 268, reactive blue 269.

30 Ejemplos de colorantes de formazano de azul reactivo son reactive blue 220 y reactive blue 235.

Ejemplos de colorantes ftalocianina de azul reactivo preferidos son reactive blue 7, reactive blue 11, reactive blue 14, reactive blue 15, reactive blue 17, reactive blue 18, reactive blue 21, reactive blue 23, reactive blue 25, reactive blue 30, reactive blue 35, reactive blue 38, reactive blue 41, reactive blue 71, reactive blue 72.

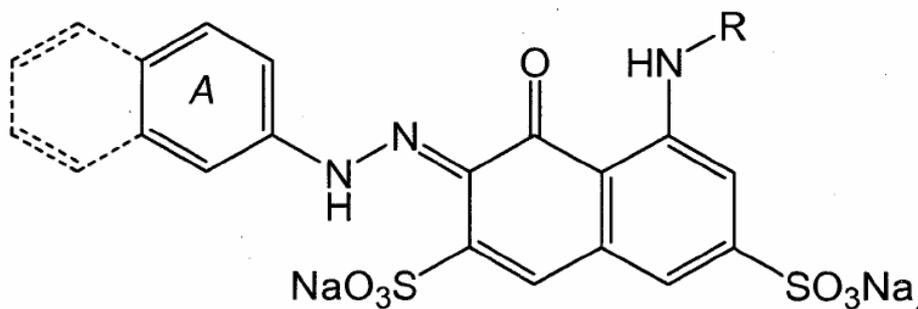
35 Preferentemente, el colorante de antraquinona de azul reactivo es de la siguiente forma:



40 en la que R es un grupo orgánico que contiene un grupo reactivo. Preferentemente, R se selecciona entre monoclorotriazinilo; diclorotriazinilo y vinilsulfonilo.

Los colorantes preferidos de azul reactivo se seleccionan entre: Reactive Blue 2; Reactive Blue 4; Reactive Blue 5; Reactive Blue 19; Reactive Blue 27; Reactive Blue 29; Reactive Blue 36; Reactive Blue 49; Reactive Blue 50 y Reactive Blue 224.

45 Preferentemente, el colorante azoico de rojo reactivo es un colorante mono-azoico de rojo reactivo y el colorante mono-azoico de rojo reactivo preferido es de la siguiente forma:



5 en la que el anillo A está sin sustituir o sustituido con un grupo sulfonato o un grupo reactivo. Preferentemente, el anillo A es naftilo y está sustituido con dos grupos sulfonato. Preferentemente, R es un grupo orgánico que contiene un grupo reactivo. Los grupos reactivos preferidos son monoclorotriazinilo, diclorotriazinilo y vinylsulfonilo.

10 Los colorantes de rojo reactivo preferidos se seleccionan entre: Reactive Red 1; Reactive Red 2; Reactive Red 3; Reactive Red 12; Reactive Red 17; Reactive Red 24; Reactive Red 29; Reactive Red 83; Reactive Red 88; Reactive Red 120; Reactive Red 125; Reactive Red 194; Reactive Red 189; Reactive Red 198; Reactive Red 219; Reactive Red 220; Reactive Red 227; Reactive Red 241; Reactive Red 261 y Reactive Red 253.

El polímero colorante tiene una solubilidad en agua a 20°C de al menos 0,1 mg/l.

15 Otros colorantes

En una realización preferida de la invención pueden estar presentes otros colorantes oscurecedores. Se seleccionan preferentemente entre pigmento azul y violeta como violet 23, colorantes solvent y disperse como solvent violet 13, disperse violet 28, colorantes directos bis-azoicos como direct violet 9, 35, 51 y 99 y colorantes directos de trifenodioxazina como direct violet 54.

20 Es incluso más preferida la presencia de colorantes ácidos de azinas como se describe en el documento WO 2008/017570; el nivel de colorantes ácidos de azina debe estar en el intervalo de 0,0001 a 0,1% p. Los colorantes ácidos de azina proporcionan ventajas predominantemente a las prendas de algodón puro y los colorantes de fenazina catiónicos a las prendas de polialgodón. Los colorantes ácidos de azinas preferidos son violet 50, acid blue 59 y acid blue 98. Pueden estar presentes también colorantes catiónicos de fenazina azul y violeta.

Pueden estar presentes fotoblanqueadores como ftalocianinas de Zn/Al sulfonadas.

30 Tensioactivo

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

40 Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que pueden ser usados incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquil-fenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno solo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil C₆ a C₂₂-fenol-óxido de etileno, generalmente de 5 a 25 EO, es decir 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula y los productos de condensación de alcoholes alifáticos lineales o ramificados, primarios o secundarios de C₆ a C₁₈ con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 EO.

45 Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden ser usados son habitualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquílicos que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, siendo usado el término alquilo para incluir la parte alquílica de radicales acilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil-sulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes superiores de C₈ a C₁₈ producidos, por ejemplo, a partir de aceite de cebo o coco, alquilo C₉ a C₂₀-benceno-sulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil C₁₀ a C₁₅ secundario lineal-benceno-sulfonatos de sodio; y alquil-gliceril-éter-sulfatos de sodio, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados de aceite de cebo y coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquil C₁₁ a C₁₅- benceno-sulfonatos

de sodio y alquil C₁₂ a C₁₈ sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos como los descritos en el documento EP-A-328177 (Unilever), que muestra resistencia a la desalación, los tensioactivos de alquil-policicósidos descritos en el documento EP-A-070074 y alquil-monoglicósidos.

5 Los sistemas tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos como detergentes aniónicos y no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos indicados en el documento EP-A-346995 (Unilever). Es especialmente preferido un sistema tensioactivo que es una mezcla de una sal de metal alcalinos de un sulfato de alcohol primario de C₆ a C₁₈ junto con un etoxilato de 3 a 7 EO de alcohol primario de C₁₂ a C₁₅.

10 El detergente no iónico está presente preferentemente en cantidades de menos de 50% p, lo más preferentemente menos de 20% p del sistema tensioactivo. Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes, por ejemplo, en cantidades en el intervalo de aproximadamente 50% a 100% p del sistema tensioactivo.

15 En otro aspecto que es también preferido, el tensioactivo puede ser catiónico de forma que la formulación sea un acondicionador de telas.

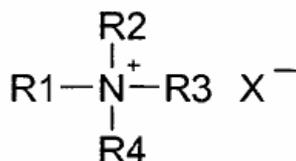
Compuesto catiónico

20 Cuando la presente invención se usa como un acondicionador de telas, es necesario que contenga un compuesto catiónico.

Los más preferidos son compuestos de amonio cuaternario.

25 Es ventajoso que el compuesto de amonio cuaternario sea un compuesto de amonio cuaternario que tenga al menos una cadena alquílica de C₁₂ a C₂₂.

Es preferido que el compuesto de amonio cuaternario tenga la siguiente fórmula:



30 en la que R¹ es una cadena de alquilo o alqueno de C₁₂ a C₂₂; R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente entre cadenas de alquilo de 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.

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

40 Una composición detergente según la reivindicación 1 tiene la relación de (ii) material catiónico a (iv) tensioactivo aniónico de al menos 2:1.

Otros compuestos de amonio cuaternario adecuados se describen en el documento EP 0.239.910 (Procter & Gamble).

45 Es preferido que la relación de tensioactivo catiónico a no iónico sea de 1:100 a 50:50, más preferentemente 1:50 a 20:50.

50 El compuesto catiónico puede estar presente de 1,5% p a 50% p del peso total de la composición. Preferentemente, el compuesto catiónico puede estar presente de 2% p a 25% p y un intervalo de la composición más preferido es de 5% p a 20% p.

El material suavizante está presente preferentemente en una cantidad de 2 a 60% en peso de la composición total, más preferentemente de 2 a 40%, lo más preferentemente de 3 a 30% en peso.

55 La composición comprende opcionalmente una silicona.

Mejoradores de la detergencia o agentes complejantes

60 Los materiales mejoradores de la detergencia pueden ser seleccionados entre 1) materiales secuestrantes de calcio,

2) materiales precipitantes, 3) materiales de intercambio iónico de calcio y 4) sus mezclas.

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

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

10 Ejemplo de materiales mejoradores de intercambio iónico de calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos cristalinos o amorfos insolubles en agua, de los cuales 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 la zeolita de tipo P que se describe en el documento EP-A-0.384.070.

15 La composición puede contener también 0-65% de un mejorador de la detergencia o agente complejante como ácido etilendiaminotetracético, ácido dietileno-triamino-pentaacético, ácido alquil-o alquencil-succínico, ácido nitrilotriacético o los otros mejoradores de la detergencia mencionados con posterioridad. Muchos mejoradores de la detergencia son también agentes estabilizantes del blanqueo debido a su capacidad para complejar iones metálicos.

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

La composición puede contener como mejorador de la detergencia un aluminosilicato cristalino, preferentemente un aluminosilicato de metal alcalino, más 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:

25 $0,8-1,5 M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 0,8-6 SiO_2$

30 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 de CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO₂ en la fórmula anterior. Puede ser preparados fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como está ampliamente descrito en la bibliografía. La relación de tensioactivos a aluminosilicato (cuando está presente) es preferentemente mayor que 5:2, más preferentemente mayor que 3:1.

35 Alternativamente, o adicionalmente a los mejoradores de la detergencia de aluminosilicatos, pueden ser usados mejoradores de la detergencia de fosfatos. En esta técnica, el término "fosfato" abarca especies de difosfato, trifosfato y fosfonato. Otras formas de mejorador de la detergencia incluyen silicatos como silicatos solubles, metasilicatos o silicatos en capas (por ejemplo, SKS-6 de la empresa Hoechst).

40 Preferentemente, la formulación detergente de lavandería es una formulación detergente de lavandería con mejora de la detergencia que no es de fosfato, es decir, que contiene menos de 1% p de fosfato. Preferentemente, la composición detergente de lavandería tiene un mejorador de la detergencia de carbonato.

Agente blanqueador

45 La composición comprende preferentemente un agente blanqueador (abrillantador óptico). Los agentes blanqueadores son bien conocidos y muchos agentes blanqueadores están disponibles en el comercio. Habitualmente, estos agentes blanqueadores son suministrados y usados en la forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total de agente o agentes blanqueadores usados en la composición es generalmente de 0,005 a 2% p, más preferentemente de 0,01 a 1% p. Las clases preferidas de
50 blanqueadores 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 pirazolina, por ejemplo, Blankophor SN. Los blanqueadores preferidos son: 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol de sodio, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxietil)-amino-1,3,5-triazin-2-il]amino]-estilbeno-2,2'-disulfonato de disodio, 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]amino]-estilbeno-2,2'-
55 disulfonato de disodio y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de disodio.

Es preferido que la solución acuosa usada en el método tenga presente un blanqueador. Cuando está presente un blanqueador en la solución acuosa usada en el método, está preferentemente en el intervalo de 0,0001 g/l a 0,1 g/l, preferentemente 0,001 a 0,02 g/l.

Perfume

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

Es habitual que esté presente una pluralidad de componentes de perfumes en la formulación. En las composiciones de la presente invención, está previsto que haya cuatro o más, preferentemente 5 o más, más preferentemente seis o más o incluso siete o más componentes de perfumes diferentes.

5 En las mezclas de perfumes, preferentemente, un 15 a 25% p son fragancias súbitas. Las fragancias súbitas son definidas por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2): 80 [1955]). Las fragancias súbitas preferidas se seleccionan entre aceites cítricos, linalool, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

10 El perfume y la fragancia súbita pueden ser usados para reforzar la ventaja de blanqueo de la invención.

Es preferido que la composición de tratamiento de lavandería no contenga un blanqueador de peróxigeno, por ejemplo, percarbonato de sodio, perborato de sodio o un perácido.

15 Otros polímeros

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

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

25 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.

30 Preferentemente, el nivel de cada enzima es de 0,0001% p a 0,1% p de proteína.

Las enzimas especialmente contempladas incluyen proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidadas/oxidadas, peptato liasas y mananasas, o una mezcla de las mismas.

35 Las lipasas preferidas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidos los mutantes químicamente modificados o tratados con ingeniería de proteínas. Ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de Humicola (sinónimo, Thermomyces), por ejemplo H. lanuginosa (T. lanuginosus), como se describe en los documentos EP 258068 y EP 305216 o de H. insolens como se describe en el documento WO 96/ 13580, una lipasa de Pseudomonas, por ejemplo de 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 (documento WO 96/12012), una lipasa de Bacillus, por ejemplo from B. subtilis (Dartois et al . (1993), Biochemica et Biophysica Acta, 1131, 253-360), B. stearothermophilus (JP 64/744992) o B . pumilus (WO 91/16422).

45 Otros ejemplos de variantes de lipasas son los descritos en los documentos WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407.225, EP 260.105, 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, WO 00/60063.

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

50 El método de la invención se puede llevar a cabo en presencia de una fosfolipasa clasificada EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad hacia fosfolípidos. Los fosfolípidos, como lecitina y fosfatidil colina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en posiciones exteriores (sn-1) y medias (sn-2) y esterificados 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 diversos tipos de actividad de fosfolipasa, que incluyen fosfolipasas A₁ y A₂ que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar un lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso restante en un lisofosfolípido. La fosfolipasa C y fosfolipasa D (fosfodiesterasa) liberan diacil-glicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

La enzima y el colorante oscurecedor pueden mostrar alguna interacción y deben ser escogidos de forma que su interacción no sea negativa. Algunas interacciones negativas pueden ser evitadas mediante la encapsulación de uno u otro de la enzima o colorante oscurecedor y/o otra segregación en el producto.

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

Están incluidos los mutantes químicamente modificados o tratados por ingeniería de proteínas. La proteasa puede ser una cerina proteasa o una metalo-proteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o proteasa de tipo tripsina. Las enzimas proteasas preferidas disponibles en el comercio incluyen Alcalase®, Savinase®, Primase®, Duralase®, Dyrzym®, Esperase®, Everlase®, Polarzyme® y Kannase®, (Novozymes A/S), Maxatase®, Maxacal®, Maxapem®, Properase®, Purafect®, Purafect OxP®, FN2® y FN3® (Genencor International Inc.).

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

Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidos los mutantes 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 Bacillus sp. descritas en los documentos WO 95/026397 o WO 00/060060. Las amilasas disponibles en el comercio son Duramyl®, Termamyl®, Termamyl Ultra®, Natalase®, Stainzyme®, Fungamyl® and BAN® (Novozymes A/S), Rapidase® y Purastar® (de la empresa Genencor International Inc.).

Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidos los mutantes químicamente modificados o tratados por ingeniería de proteínas. Las celulasas adecuadas 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 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 en el comercio incluyen Celluzyme®, Carezyme®, Endolase®, Renozyme® (Novozymes A/S), Clazinase® y Puradax HA® (Genencor International Inc.), and KAC-500(B)® (Kao Corporation).

Las peroxidasas/oxidasas adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Están incluidos 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 como las descritas en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidasas disponibles en el comercio incluyen Guardzyme® y Novozym® 51004 (Novozymes A/S).

Estabilizadores de enzimas

Cualquier enzima presente en la composición puede ser estabilizada usando agentes estabilizantes 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 éster de borato aromático o un derivado de ácido fenil-borónico como ácido 4-formilfenil-borónico y la composición puede ser formulada como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

Cuando los grupos alquílicos sean suficientemente largos para formar cadenas ramificadas o cíclicas, los grupos alquílicos abarcan cadenas alquílicas ramificadas, cíclicas y lineales. Los grupos alquílicos son preferentemente lineales o ramificados, lo más preferentemente lineales. El artículo indefinido "uno" o "una" y su correspondiente artículo definido "el" o "la" como se usan en la presente memoria descriptiva, significan al menos uno, o uno o más, salvo que se especifique otra cosa.

Parte experimental

Ejemplo 1: Síntesis de polímeros colorantes

Se sintetizó un polímero de PET/POET con un peso molecular medio numérico de 4900 a una relación de PET respecto a POET de 1:2.

Se mezclaron 0,5 g de polímero de PET-POET, 0,5 g de Na₂CO₃ y 0,1 g de colorante reactivo conjuntamente en 35 ml de agua desmineralizada y se calentó a 80°C durante 5 horas.

A continuación de la reacción, el producto se dializó frente a agua (COMW = 3500) durante 72 horas. Seguidamente se separó agua mediante evaporación rotatoria. El polímero resultante se secó a vacío.

Ejemplo 2: Rendimiento de lavado

Se lavaron telas de algodón tejido, poliéster y nilón-elastano en una solución de lavado acuosa (agua desmineralizada) que contenía 1g/l de alquil lineal-benceno-sulfonato, 1 g/l de carbonato de sodio y 1 g/l de cloruro de sodio a una relación de licor a ropa de 30:1. A la solución de lavado en oscuramiento se añadieron los polímeros del ejemplo 1 de forma que la solución del lavado contenía 5 ppm de polímero. Después de 30 minutos de agitación, las ropas se retiraron, se aclararon y se secaron. Seguidamente se repitieron lavados hasta que se

completaron 4 ciclos de lavado. Después del 2º y 4º lavado se midieron los espectros de reflectancia de la ropa en un reflectómetro y el color se expresó como valores de CIE L*a*b*.

El aumento de blancura de la ropa se expresó como el cambio en azul:

5

$$\Delta b = b_{\text{testigo}} - b_{\text{polímero colorante}}$$

Los resultados se proporcionan en la tabla siguiente

Polímero	Δb 4º lavado		
	Poliéster	Algodón	Nilón-elastano
PET POET – RB4	0,3	0,5	0,0

10

El polímero colorante de PET-POTE muestra un buen depósito para algodón y también para poliéster.

Ejemplo 3: Polímero colorante con azul reactivo y rojo reactivo

15

Se mezclaron 0,07 g de reactive blue 4 y 0,03 g de reactive red 3 con 1 g de polímero de PET POET, TexCare SRN-300 (de la empresa Clariant) de una manera análoga al ejemplo 1, excepto que la reacción se realizó a 65°C durante 6 horas.

20

Los lavados se realizaron con el polímero colorante siguiendo el protocolo del ejemplo 2 y los resultados se proporcionan en la Tabla siguiente:

Polímero	Δb 2º lavado		
	Poliéster	Algodón	Nilón-elastano
SRN 300/RB4/RR2	0,1	0,9	0,0

El polímero colorante muestra un buen depósito para telas de algodón.

25

Ejemplo 4: ventajas de anti-redepósito de la suciedad

30

Se lavaron cuatro cuadrados de telas de algodón blanco tejido y cuatro no tejido (15 x 15 cm) a una relación de licor: ropa de 25:1 en un tergotómetro en agua a 26º FH con 4 g/l de polvo de detergente de lavandería que contenía 15% de tensioactivo de alquil lineal-benceno-sulfonato (LAS), 30% de Na₂CO₃, 40% de NaCl, el resto componentes menores que incluían calcita y blanqueador y humedad. Al licor de lavado se añadió 1 ppm del polímero necesario.

35

La ropa se secó y seguidamente se repitieron los lavados cuatro veces, con la adición de tiras de ensayo de suciedad reciente para cada lavado. Las tiras de suciedad usadas fueron 4 x tiras x SBL 2004 Soil Ballast Fabrics (de la empresa wfk Testgewebe GmbH, Alemania) y 2 x telas de lastre de suciedad multimix (de la empresa CFT, Holanda). Todas las tiras eran trozos de 7,5 x 15 cm de algodón.

Después de los lavados se midieron las reflectancias a 740 nm de los algodones inicialmente blancos en un reflectómetro. Los valores se muestran en la Tabla siguiente:

	Algodón tejido	Algodón tricotado
Testigo no polímero	84,5	85,9
SRN300	84,0	85,3
SRN 300/RB4/RR2	87,7	88,0

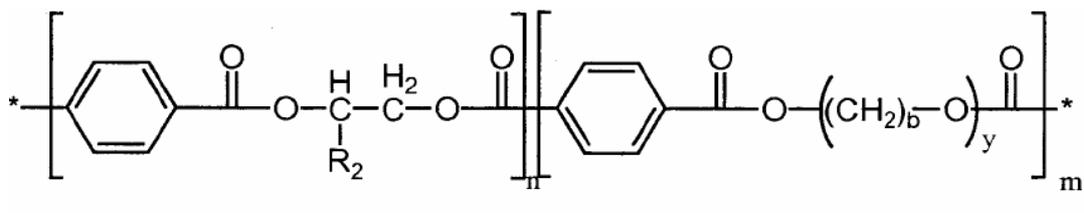
40

El algodón blanco lavado en el polímero colorante tiene una reflectancia significativamente superior al testigo o a los lavados en el polímero sin colorante. Esto es porque la suciedad desprendida de las tiras de suciedad se deposita menos en el algodón blanco debido al polímero colorante.

El polímero colorante es eficaz para evitar el re-depósito de suciedad a bajos niveles en el lavado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para obtener un polímero colorante, comprendiendo el método de la etapa de hacer reaccionar un polímero con un colorante reactivo para formar el polímero colorante, en que el polímero está comprendido por comonomeros de un dicarboxilato de fenilo, un oxialquilenoxi y un polioxialquilenoxi y el polímero comprende al menos un grupo OH libre.
2. Un método para obtener un polímero colorante, en que el polímero comprende al menos dos grupos OH libres.
3. Un método para obtener un polímero colorante según la reivindicación 1 ó 2, en el que el oxialquilenoxi se selecciona entre: oxi-1,2-propilenoxi; oxi-1,3-propilenoxi y oxi-1,2-etilenoxi.
4. Un método para obtener un polímero colorante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que el polioxialquilenoxi se selecciona entre polioxi-1,2-propilenoxi, polioxi-1,3-propilenoxi y polioxi-1,2-etilenoxi.
5. Un método para obtener un polímero colorante según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dicarboxilato de fenilo es un dicarboxilato de 1,4-fenilo.
6. Un método para obtener un polímero colorante según la reivindicación 5, en el que el polímero es un poli(tereftalato de etileno)-poli(tereftalato de oxietileno).
7. Un método para obtener un polímero colorante según la reivindicación 1, en el que el polímero se selecciona entre:



- en la cual
- R₂ se selecciona entre H o CH₃,
- b es 2 ó 3,
- y es 2 a 100,
- n y m se seleccionan independientemente entre 1 a 100, y los grupos terminales del polímero son (CH₂)_bOH.
8. Un método para obtener un polímero colorante según la reivindicación 1, en el que el grupo reactivo del colorante reactivo se selecciona entre: diclorotriazinilo, difluorocloropirimidino, monofluorotriazinilo, dicloroquinoxalino, vinilsulfona, difluorotriazino, monoclorotriazinilo, bromoacrilamido y tricloropirimidino.
9. Un método para obtener un polímero colorante según la reivindicación 1, en el que el cromóforo del colorante reactivo se selecciona entre: azo; antraquinona; ftalocianina, formazano y trifendioxazina.
10. Un método para obtener un polímero colorante según la reivindicación 1, en el que los cromóforos del colorante reactivo se seleccionan entre: azo y antraquinona.
11. Un método para obtener un polímero colorante según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en el que el polímero se hace reaccionar con un colorante rojo reactivo y un colorante reactivo azul, en el que la relación en peso de colorante azul:colorante rojo es de 10:1 a 10:4.
12. Un polímero colorante, que puede ser obtenido a partir del método que se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
13. Una composición de tratamiento de lavandería, que comprende:

(i) de 2 a 70% p de un tensioactivo; y

(ii) de 0,0001 a 20,0% p del polímero colorante como se define en la reivindicación 12.

5 14. Una composición de tratamiento de lavandería según la reivindicación 13, en la que el tratamiento de lavandería es granular.

15. Un método de tratamiento de una materia textil de lavandería, comprendiendo el método las etapas de:

10 (i) tratar una materia textil con una solución acuosa del polímero colorante como se define en la reivindicación 12, comprendiendo la solución acuosa de 10 ppb a 500 ppm del polímero colorante y de 0,0 g/l a 3 g/l de un tensioactivo;

15 (ii) opcionalmente aclarar; y

(iii) secar la materia textil.