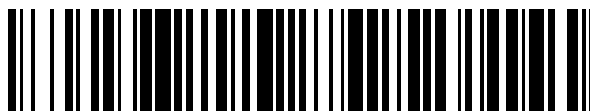


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 491 104**

51 Int. Cl.:

C11D 3/40

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2011** **E 11701688 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014** **EP 2563893**

54 Título: **Colorantes azoicos bis heterocíclicos**

30 Prioridad:

29.04.2010 EP 10161421

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

05.09.2014

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

BATCHELOR, STEPHEN NORMAN y

BIRD, JAYNE MICHELLE

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 491 104 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

Colorantes azoicos bis heterocíclicos.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de colorante matizante para lavado de ropa.

Antecedentes de la invención

10

El documento WO2006/045375 (Unilever), describe el uso de colorantes monoazoicos no cargados, azules o violetas, en formulaciones de detergentes. Se describen azotiofenos, azobenzotiazoles y azopiridonas.

15 Los documentos US7208459 (Procter and Gamble) y WO2008/087497 (Procter and Gamble) describen el uso de colorantes de tiofeno no cargados, azules o violetas, en formulaciones de detergentes. Estos colorantes tienen un componente heterocíclico y muestran una alta solidez a la luz en telas de nailon-elastano y producen un exceso de azulado de las telas.

Sumario de la invención

20

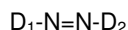
Los autores de la invención han encontrado que el exceso de azulado de las telas de nailon-elastano después de múltiples lavados se reduce seleccionando colorantes monoazoicos heterocíclicos de menor solidez a la luz.

25 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de tratamiento para lavado de ropa, que comprende:

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

30 (ii) de 0,00001 a 0,5 % en peso de un colorante monoazoico no cargado, azul o violeta,

en la que los colorantes monoazoicos no cargados, azules o violetas, se seleccionan de:



35 en la que D_1 es un grupo aromático heterocíclico; y

D_2 es un grupo aromático heteroaromático.

40 En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para tratar un producto textil para lavar, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

(i) tratar un producto textil con una disolución acuosa del colorante monoazoico no cargado, azul o violeta, comprendiendo la disolución acuosa de 0,1 ppb a 500 ppm, más preferiblemente de 20 ppb a 1 ppm del colorante, y de 0,0 g/l a 3 g/l, preferiblemente de 0,3 a 2 g/l, de un tensioactivo;

45

(ii) opcionalmente aclarar; y

(iii) secar el producto textil.

50 Descripción detallada de la invención

El colorante monoazoico no cargado, azul o violeta, es una molécula orgánica que cuando se disuelve en un disolvente orgánico tiene un coeficiente de extinción de absorción molar de al menos $5000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, preferiblemente mayor que $20000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ a una longitud de onda en el intervalo de 400 a 700 nm, preferiblemente de 500 a 650 nm, lo más preferiblemente de 540 a 600 nm.

Los coeficientes de absorción molar preferiblemente se miden en un disolvente orgánico, preferiblemente propan-2-ol, usando una celda de 1, 5 o 10 cm.

Por no cargado, debe considerarse que el colorante no está cargado en un medio acuoso a un pH de 7.

Los colorantes matizantes usados en la presente invención son azules o violetas. En relación con esto, el colorante da un color azul o violeta a una tela blanca con un ángulo de tono de 240 a 345, más preferiblemente de 260 a 320, lo más preferiblemente de 270 a 300. La tela blanca usada es tela de sábana de algodón tejido no marcerizado blanqueado.

El colorante monoazoico no cargado, azul o violeta, puede ser una mezcla de colorantes que están dentro de la estructura genérica.

10

Los grupos heteroaromáticos tienen al menos un anillo que contiene uno o más elementos distintos de carbono. Preferiblemente el heteroátomo se selecciona de N, O y S, lo más preferiblemente de N y S. Preferiblemente el o los heteroátomos de los grupos heteroaromáticos son parte de un anillo de 5 o 6 miembros. Preferiblemente, el grupo heteroaromático es un grupo aromático heterocíclico, monocíclico, de 6 o 5 miembros.

15

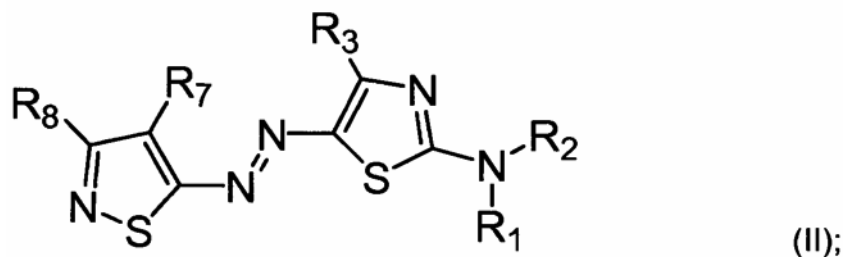
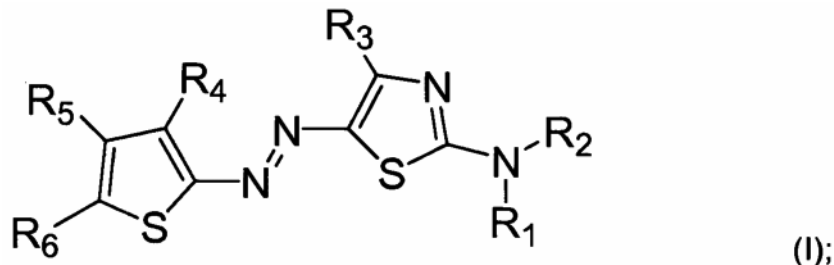
D₁ y D₂ están unidos directamente a los átomos de nitrógeno del grupo azo. Preferiblemente, el grupo azo está directamente unido a los átomos de carbono de los grupos aromáticos heterocíclicos de D₁ y D₂ y no está directamente unido a los heteroátomos de los grupos aromáticos heterocíclicos de D₁ y D₂.

20 Preferiblemente D₂ tiene una amina unida de forma covalente a un átomo de carbono adyacente (un enlace eliminado del mismo) al heteroátomo del anillo heteroaromático. Preferiblemente, la amina es una amina secundaria o terciaria, lo más preferiblemente una amina terciaria. Preferiblemente D₁ no contiene una amina.

Preferiblemente, D₁ y D₂ se seleccionan de: tiofeno; tiazol; isotiazol; tiadiazol; y piridinilo. Lo más preferiblemente, D₁ es un tiofeno.

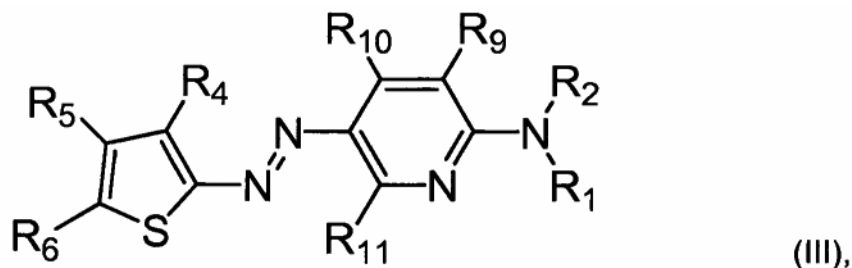
25

Los colorantes preferidos son de la forma:



30

y



en los que:

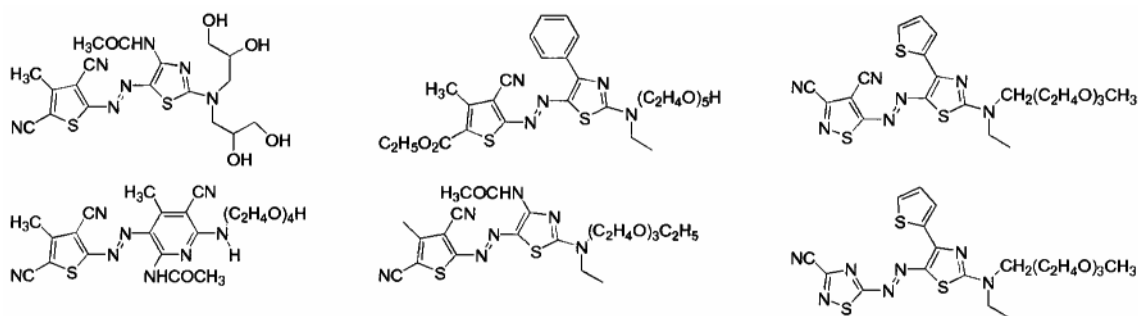
- 5 R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de: H; alquilo C1-C8; bencilo; fenilo; y polioxialquileo, y en los que solo uno de R₁ y R₂ puede ser H. Preferiblemente, uno de R₁ y R₂ es un polioxialquileo.
- R₃ se selecciona de: amida de ácido; alquilo C1-C8; grupo heteroaromático; y arilo. Lo más preferiblemente, R₃ se selecciona de: NHCOCH₃; fenilo; y tienilo, más preferiblemente fenilo; y tienilo.
- 10 R₄ se selecciona de: CN; NO₂; alcoxi; éster de ácido carboxílico; alquilsulfonilo; y arilsulfonilo. Preferiblemente, R₄ es CN.
- R₅ se selecciona de: F; Cl; Br; CN; NO₂; alcoxi; fenilo; bencilo; amina; alquilo; y éster de ácido carboxílico.
- 15 Preferiblemente, R₅ se selecciona de: CH₃; y C₂H₅.
- R₆ se selecciona de: H; CN; NO₂; alcoxi; éster de ácido carboxílico, alquilsulfonilo; y arilsulfonilo. Preferiblemente, R₆ es CN.
- 20 R₇ se selecciona de: CN; SCN; F; Cl; Br. Preferiblemente, R₇ es CN.
- R₈ se selecciona de: alquilo C1-C8; grupo heteroaromático; y arilo. Preferiblemente, R₈ se selecciona de: tienilo; y fenilo.
- 25 R₉ se selecciona de: CN; NH₂C(O); NO₂; y acetilo. Preferiblemente, R₉ es CN.
- R₁₀ es un grupo alquilo C1-C8 y es preferiblemente CH₃ o C₂H₅.
- R₁₁ es una amida de ácido y preferiblemente es NHCOCH₃.
- 30 Más preferiblemente, el colorante se selecciona de estructuras (I) y (II), lo más preferiblemente los colorantes se seleccionan de la estructura (I).
- Preferiblemente, la cadena de polioxialquileo tiene la forma:
- 35 $[(CH_2CR_{12}HO)_x(CH_2CR_{14}HO)_yR_{13}]$, en la que $x+y \leq 5$, $y \geq 1$ y $z = 0$ a 5, y
- R₁₂ se selecciona de: H; CH₃; CH₂O(CH₂CH₂O)_zH y mezclas de los mismos; y,
- 40 R₁₃ se selecciona de: CH₃; C₂H₅; H; CH₂O(CH₂CH₂O)_zH y mezclas de los mismos; y,
- R₁₄ se selecciona de: H; y, CH₃.
- El alquilo C1-C8 incluye alquilo C1-C8 lineal, ramificado o cíclico. Se prefiere que el alquilo C1-C8 sea lineal, y de este grupo se prefieren metilo y etilo. Arilo se selecciona preferiblemente de fenilo y naftilo, lo más preferiblemente fenilo.
- El colorante puede estar además sustituido con grupos orgánicos no cargados. Se prefiere que los grupos orgánicos no cargados tengan un peso molecular total menor de 400, preferiblemente menor de 150. Los grupos orgánicos no
- 50 cargados preferidos se seleccionan de NHCOCH₃, CH₃, C₂H₅, CH₃O, C₂H₅O, amina, OH, COOCH₃, COOC₂H₅,

OCOCH₃, OCOC₂H₅, Cl, F, Br, I, NO₂, CH₃SO₂, y CN.

Los grupos orgánicos no cargados anteriores se encuentran preferiblemente como sustituyentes en grupos alquilo, arilo y el heteroaromático.

5

Los ejemplos preferidos de estos compuestos son:



- 10 Los colorantes monoazoicos no cargados, azules o violetas, adecuados para usar en la presente invención se han descrito en los documentos EP 0201896 (BASF), EP 0362637 (BASF) y US5132412 (BASF).

Otros colorantes

- 15 En una realización preferida de la invención, pueden estar presentes otros colorantes matizadores. Se seleccionan preferiblemente del pigmento azul y violeta, tal como pigmento violeta 23, colorantes solventes y dispersos tales como violeta solvente 13, violeta disperso 28, colorantes directos bis-azoicos tales como violeta directo 9, 35, 51 y 99, y colorantes directos de trifenodioxazina, tales como violeta directo 54.
- 20 Es incluso más preferida la presencia de colorantes de azina ácidos tal como se describe en el documento WO 2008/017570; el nivel de los colorantes de azina ácidos debe estar en el intervalo de 0,0001 a 0,1 % en peso. Los colorantes de azina ácidos preferidos son violeta ácido 50, azul ácido 59 y azul ácido 98. También pueden estar presentes colorantes de fenazina catiónicos azul y violeta.
- 25 Pueden estar presentes fotoblanqueadores tales como ftalocianinas de Zn/Al sulfonadas.

Tensioactivos

- La composición para lavado de ropa comprende entre 2 y 70 % en peso de un tensioactivo, lo más preferiblemente de 10 a 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 son saturados.
- Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que se pueden usar incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquil-fenoles con óxidos de alquileo, en especial óxido de etileno solo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son los condesados de (alquil de C₆ a C₂₂)-fenol-óxido de etileno, generalmente de 5 a 25 OE, es decir, de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes alifáticos C₈ a C₁₈, primarios o secundarios, lineales o ramificados, con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 OE.
- Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que se pueden usar son habitualmente sales de metal alcalino de sulfatos y sulfonatos orgánicos solubles en agua, que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la parte de alquilo de radicales acilo superiores. Los ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y potasio, en especial aquellos obtenidos por sulfatación de alcoholes superiores de C₈ a C₁₈, producidos por

ejemplo a partir de sebo o aceite de coco, (alquil C₉ a C₂₀) bencenosulfonatos de sodio y potasio, en particular (alquil C₁₀ a C₁₅) bencenosulfonatos de sodio lineales secundarios; y alquil-gliceril-éter-sulfatos de sodio, en especial aquellos éteres de alcoholes superiores derivados de sebo o aceite de coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son (alquil C₁₁ a C₁₅)-bencenosulfonatos de sodio y (alquil C₁₂ a C₁₈)-sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328177 (Unilever), que muestran resistencia a la precipitación con sales, los tensioactivos de alquil-poliglicósido descritos en el documento EP-A-070074, y alquil-monoglicósidos.

Los 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 señalados en el documento EP-A- 346995 (Unilever). Se prefiere en especial el sistema de tensioactivos que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario C₁₆ a C₁₈ junto con un alcohol primario C₁₂ a C₁₅ etoxilado con de 3 a 7 OE.

El detergente no iónico está presente preferiblemente en cantidades menores que 50 % en peso, lo más preferiblemente menores que 20 % en peso del sistema de tensioactivos. Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes, por ejemplo, en cantidades en el intervalo de aproximadamente 50 % a 100 % en peso del sistema de tensioactivos.

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

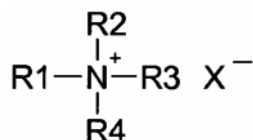
Compuesto catiónico

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

Los más preferidos son los compuestos de amonio cuaternario.

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

Se prefiere que el compuesto de amonio cuaternario tenga la siguiente fórmula:



en la que R¹ es una cadena de alquilo o alqueno 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 cetiltrimetilamonio cuaternario.

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

Una composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 1 en la que la relación de (ii) material catiónico a (iv) tensioactivo aniónico es al menos 2:1.

Otros compuestos de amonio cuaternario adecuados se describen en el documento EP 0239910 (Proctor y Gamble).

Se prefiere que la relación de tensioactivo catiónico a no iónico sea de 1:100 a 50:50, más preferiblemente de 1:50 a 20:50.

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

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

La composición comprende opcionalmente una silicona.

5

Mejoradores de la detergencia o agentes de complejación

Los materiales mejoradores de la detergencia se pueden seleccionar de 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales de precipitación, 3) materiales de intercambio de iones calcio y 4) mezclas de los mismos.

10

Los ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metal alcalino, tales como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos, tales como ácido etilendiaminatetraacético.

Los ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia de precipitación incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio.

15

Los ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia de intercambio de iones calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos amorfos o cristalinos 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-0.384.070.

20

La composición también puede contener el 0-65% de un mejorador de la detergencia o agente de complejación tal como ácido etilendiaminatetraacético, ácido dietilentriamina-pentaacético, ácido alquil- o alqueniilsuccínico, ácido nitrilotriacético o los otros mejoradores de la detergencia mencionados a continuación. Muchos mejoradores de la detergencia son también agentes estabilizadores de blanqueo en virtud de su capacidad para complejar iones metálicos.

25

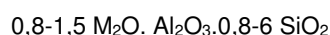
Las zeolitas y carbonatos (incluyendo bicarbonato y sesquicarbonato) son mejoradores de la detergencia preferidos.

Preferiblemente los colorantes heterocíclicos se suministran posteriormente en la formulación de detergente granular en forma de gránulos secados por atomización con un tamaño menor que 200 micrómetros, o en tacos coloreados con un tamaño mayor de 0,4 mm.

30

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

35



en la que M es un catión monovalente, preferiblemente sodio. Estos materiales contienen cierta cantidad de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio de iones 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, como se describe ampliamente en la bibliografía. La relación de tensioactivos a aluminosilicato (cuando está presente) es preferiblemente mayor que 5:2, más preferiblemente mayor que 3:1.

40

Alternativamente, o además de los mejoradores de la detergencia de aluminosilicato, se pueden usar mejoradores de la detergencia de fosfato. En esta técnica, el término "fosfato" abarca especies de difosfato, trifosfato y fosfonato. Otras formas de mejoradores de la detergencia incluyen silicatos, tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos estratificados (por ejemplo, SKS-6 de Hoechst).

50

Preferiblemente la formulación de detergente para el lavado de ropa es una formulación de detergente para el lavado de ropa sin mejorador de detergencia de fosfato, es decir, contiene menos de 1 % en peso de fosfato. Preferiblemente, la formulación de detergente para el lavado de ropa tiene mejorador de la detergencia de carbonato.

55

Agente fluorescente

La composición comprende preferiblemente un agente fluorescente (blanqueador óptico). Los agentes fluorescentes

se conocen bien y muchos de dichos agentes fluorescentes están disponibles en el comercio. Habitualmente, estos agentes fluorescentes se suministran y usan en forma de sus sales de metal alcalino, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total de agente o agentes fluorescentes usada en la composición es en general de 0,005 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 0,1% en peso. Las clases preferidas de agente fluorescente son: compuestos de di-estiril-bifenilo, por ejemplo Tinopal (marca registrada) CBS-X, compuestos de ácido di-amina-estilbeno-disulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca registrada) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN. Son agentes fluorescentes preferidos: 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'-disulfonato de disodio y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de disodio.

Se prefiere que la disolución acuosa usada en el procedimiento tenga presente un agente fluorescente. Cuando está presente un agente fluorescente en la disolución acuosa usada en el procedimiento, esta preferiblemente en el intervalo de 0,0001 g/l a 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 0,001 a 3 % en peso, lo más preferiblemente de 0,1 a 1 % en peso. Se proporcionan muchos ejemplos adecuados de perfumes en la 1992 International Buyers Guide (Guía del comprador internacional de 1992) de la CTFA (Asociación de Cosméticos, Artículos de Tocador y Fragancias), publicada por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory (Directorio de Comprador es de Productos Químicos de la OPD de 1993), 80ª edición anual, publicado 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 habrá cuatro o más, preferiblemente cinco o más, más preferiblemente seis o más o incluso siete o más componentes de perfume diferentes.

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

El perfume y la nota de salida se pueden usar para añadirse al beneficio de blancura de la invención.

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

Polímeros

La composición puede comprender uno o más polímeros adicionales. Son ejemplos la carboximetilcelulosa, poli(etilenglicol), poli(alcohol vinílico), policarboxilatos tales como poliacrilatos, copolímeros de ácido maleico/acrílico y copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

Los polímeros presentes para prevenir la deposición de colorante, por ejemplo polivinilpirrolidona, poli(N-óxido de vinilpiridina), y polivinilimidazol, preferiblemente están ausentes en la formulación.

Enzimas

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

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

Las enzimas contempladas en especial incluyen proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidases/oxidases, pectato liasas, y mananasas, o mezclas de los mismos.

Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidas las mutantes modificadas por ingeniería de proteínas y modificados químicamente. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola*

(sinónimo *Thermomyces*), por ejemplo, de *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 218272), *P. cepacia* (documento EP 331376), *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, 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 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 97/07202, WO 00/60063, WO 09/107091 y WO 09/111258.

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

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en presencia de fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Como se usa en el presente documento, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad frente a fosfolípidos. Los fosfolípidos, tales como la lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una posición exterior (sn-1) y la media (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. Se pueden distinguir varios tipos de actividad de 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 fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacilglicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

La enzima y el colorante matizante pueden mostrar alguna interacción y se deben elegir de modo que esta interacción no sea negativa. Algunas interacciones negativas se pueden evitar por encapsulación de uno y otro de la enzima o el colorante matizante y/u otra segregación con el producto.

Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere el origen microbiano. Están incluidas las mutantes modificadas por ingeniería de proteínas o modificadas químicamente. 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 en el comercio preferidas incluyen Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrasym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™, y Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™, y FN3™ (Genencor International Inc.).

El procedimiento de la invención se puede llevar a cabo en presencia de cutinasa clasificada en EC 3.1.1.74. La cutinasa usada de acuerdo con la invención puede ser de cualquier origen. Preferiblemente, las cutinasas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, fúngico o de levaduras.

Las amilasas (alfa y/o beta) adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidas las mutantes modificadas por ingeniería de proteínas o modificadas químicamente. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas de *Bacillus*, por ejemplo una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita con más 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. Son amilasas disponibles en el comercio Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor International Inc.).

Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidas las mutantes modificadas por ingeniería de proteínas o modificadas químicamente. 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), Clazinas™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.), y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

Las peroxidasas/oxidasas adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Están incluidas las

mutantes modificadas por ingeniería de proteínas o modificadas químicamente. Los ejemplos de peroxidasas útiles incluyen peroxidasas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus*, y variantes de las mismas, 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).

5

Se describen enzimas adicionales adecuadas para usar en los documentos WO2009/087524, WO2009/090576, WO2009/148983 y WO2008/007318.

Estabilizantes de enzimas

10

Cualquier enzima presente en la composición se puede estabilizar 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 de borato aromático, o un derivado de ácido fenilborónico, tal como ácido 4-formilfenilborónico, y la composición se puede formular como se describe, por ejemplo, en los

15

Cuando los grupos alquilo son suficientemente largos para formar cadenas ramificadas o cíclicas, los grupos alquilo abarcan cadenas de alquilo ramificadas, cíclicas y lineales. Los grupos alquilo son preferiblemente lineales o ramificados, los más preferiblemente lineales.

20

El artículo indefinido “un” o “una” y sus correspondientes artículos definidos “el”, “la”, como se usan en el presente documento significan al menos uno, o uno o más, salvo que se especifique otra cosa.

Ejemplos

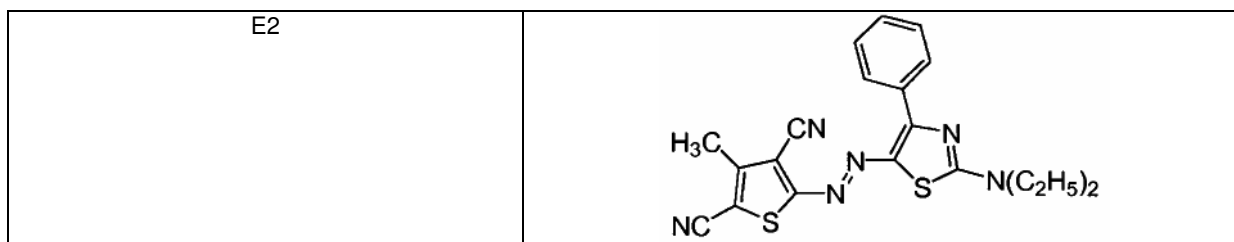
25

Ejemplo 1

Se prepararon líquidos detergentes individuales que contenían 0,01 % en peso de los siguientes colorantes. Los líquidos contenían 10 % de tensioactivo no iónico (R-(OCH₂CH₂)_nOH, en el que R es una cadena de alquilo de C₁₂ a C₁₅, y n es 7, 5 % de alquilbencenosulfonato lineal, y 5 % de lauril-éter-sulfato sódico con una media de 3 grupos éter (-CH₂CH₂O-). El resto de la formulación era agua.

30

Código	Estructura
RS1 (Muestra de referencia 1)	
RS2 (Muestra de referencia 2)	
E1	



Ejemplo 2

Una mezcla de tela de algodón, poliéster y nailon-elastano (80:20) se lavó 4 veces en agua desmineralizada con 5 g/l de los detergentes del ejemplo 1, con una relación de licor de tratamiento:tela de 30:1 y una temperatura de 293 K. Después de los lavados, las telas se secaron y se registró el espectro de reflectancia en un reflectómetro (excluido UV). Después las telas se pusieron en un medidor de envejecimiento y se expusieron a luz solar de Florida estándar (0,35 W/m² a 340 nm, con humedad relativa del 20%) durante 12 h. Después se volvió a registrar el espectro de reflectancia.

Los valores de % de reflectancia después se convirtieron en la función de remisión K/S (Kulbelka Munk) usando la ecuación:

$$K/S = (1-R)^2/(2R)$$

En la que R es % de reflectancia/100. Estos valores después se usaron para calcular el % de colorante que había sido fotoblanqueado por la luz, usando la ecuación:

$$\% \text{ blanqueado} = 100 \times [1 - \{K/S(1) \cdot K/S(2)\} / \{K/S(3) \cdot K/S(4)\}]$$

en la que

K/S(1) = valor de K/S a 570 nm de la muestra lavada con colorante después de irradiación

K/S(2) = valor de K/S a 570 nm de la muestra lavada sin colorante después de irradiación

K/S(3) = valor de K/S a 570 nm de la muestra lavada con colorante antes de irradiación

K/S(4) = valor de K/S a 570 nm de la muestra lavada sin colorante antes de irradiación.

Los resultados se dan en la siguiente tabla:

Colorante	% blanqueado
RS1	5
RS2	4
E1	21
E2	12

Los colorantes con dos componentes heterocíclicos son más fotoblanqueados que las muestras de referencia con uno.

Ejemplo 3

El compuesto E1 se molió en molino de arena en una suspensión acuosa que contenía sulfonato de lignina. Después de la molienda, el tamaño medio de partículas de las partículas de E1 era 0,35 micrómetros. La suspensión acuosa después se secó por atomización para producir gránulos que contenían 20 % en peso del colorante y 80 % en peso de sulfonato de lignina, con un diámetro medio de 70 micrómetros. Estos gránulos se denominaron GE1.

Se repitió el experimento pero con la adición de carboximetilcelulosa sódica (SCMS) a la suspensión, de modo que los gránulos secados por atomización contenían 22 % en peso de E1, 10 % en peso de SCMS y 68 % en peso de

sulfonato de lignina. Estos gránulos se denominaron GE2.

Estos gránulos proporcionan una ruta conveniente para el suministro del colorante en detergentes granulares.

- 5 Se hicieron gránulos comparables que contenían una mezcla 1:1 de Violeta disperso 28 y violeta ácido 50.

Formulaciones base en polvo de ejemplo A, B, C y D

Formulación	A	B	C	D
NaLAS	25	10	12	14
NI(7EO)	-	2	-	10
SDS	5	10		
Jabón	-	-	-	2
SLES (2EO)	2	-	-	2
Tripolifosfato Na	-	15	-	-
Zeolita A24	2	-	-	17
Silicato sódico	15	4	5	1
Carbonato sódico	35	20	30	20
Sulfato sódico	10	33	40	22
Carboximetilcelulosa	0,2	0,3	-	0,5
Poliacrilato PM 4500	-	-	-	0,5
Cloruro sódico	-	-	-	5
Lipasa	0,005	0,01	-	0,005
Proteasa	0,005	0,01	-	0,005
Amilasa	0,001	0,003	-	-
Celulasa	-	0,003	-	-
Violeta ácido 50	-	0,002	-	0,0012
E1	0,001	0,002	0,002	0,008
Violeta disperso 28	-	0,0002	-	0,0010
Fluorescente	0,1	0,15	0,05	0,3
Agua/impurezas/productos minoritarios	resto	resto	resto	resto

- 10 Las formulaciones se hicieron usando Lipex como la lipasa, Savinase y Polarzyme como la proteasa, Carezyme como la celulasa y Stainzyme como la amilasa. El violeta disperso 28 se incluye como un gránulo secado por atomización de 50 micrómetros suministrado posteriormente, que contiene 20 % de colorante y 80 % de sulfonato de lignina.

- 15 El violeta ácido 50 se añade como un gránulo secado por atomización de 75 micrómetros suministrado posteriormente, que contiene 50 % en peso de colorante, 45 % en peso de Na_2SO_4 y 5 % en peso de carboximetilcelulosa sódica.

E1 se añadió por GE2 del ejemplo 3.

20

Formulaciones base en polvo de ejemplo A, B, C y D

Formulación	A	B	C	D
NaLAS	14	10	15	12
NI(7EO)	10	2	21	0
SLES(3EO)	7	10	7	12
Jabón	2	4	1	0
Ácido cítrico	1	1	-	1
Glicerol	0	1	5	0
Propilenglicol	5	3	0	4
Cloruro sódico	1	-	-	-
Poliétilenimina etoxilada	0,5	2	-	-
Trietanolamina	0	0,5	3	1
Perfume	0,2	0,1	0,3	0,4

Proteasa	0,005	0,01	-	0,005
Amilasa	0,001	0,003	-	-
Lipasa	-	0,003	-	-
Fluorescente	0,1	0,15	0,05	0,3
E1	0,001	0,003	0,002	0,005
Violeta solvente 13	-	0,0002	0	0,001
Agua/impurezas/productos minoritarios	resto	resto	resto	resto

Para las formulaciones tanto en polvo como líquidas, los niveles de enzima se dan como porcentaje de enzima pura. NI(7EO) se refiere a $R-(OCH_2CH_2)_nOH$, en el que R es una cadena de alquilo de C_{12} a C_{15} , y n es 7. NaLAS es alquilbencenosulfonato lineal (LAS) y (SLES(3EO)) de (alquil C_{12} - C_{18})-sulfato polietoxilado (3,0), SDS es 5 dodecilsulfato sódico.

REIVINDICACIONES

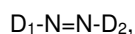
1. Una composición de tratamiento para lavado de ropa, que comprende:

5 (i) de 2 a 70 % en peso de un tensioactivo, y

(ii) de 0,00001 a 0,5 % en peso de un colorante monoazoico no cargado, azul o violeta;

en la que los colorantes monoazoicos no cargados, azules o violetas, se seleccionan de:

10

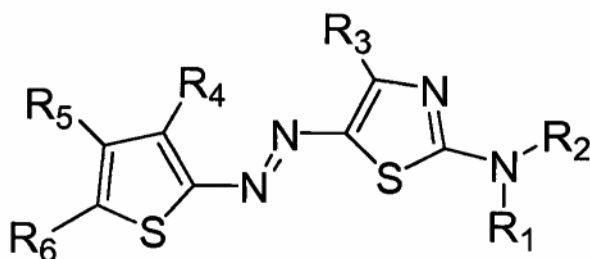


en la que D₁ es un grupo aromático heterocíclico; y D₂ es un grupo heteroaromático.

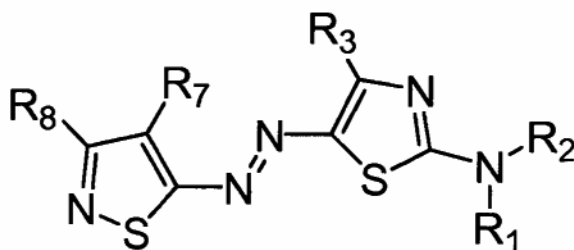
15 2. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que D₁ y D₂ se seleccionan independientemente de: tiofenos; tiazol; isotiazol; tiadiazol; y piridinilo.

3. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el colorante se selecciona de:

20

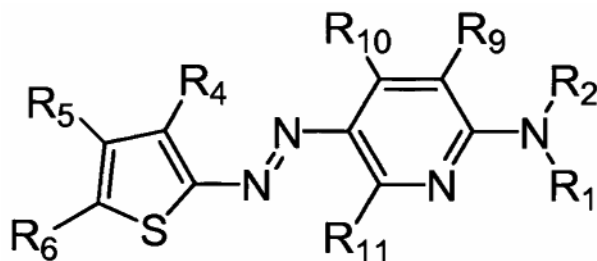


(I);



(II);

y



(III),

25

en los que:

R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de: H; alquilo C1-C8; bencilo; fenilo; y polioxilalquileo, y en los que solo

uno de R_1 y R_2 puede ser H.

R_3 se selecciona de: amida de ácido; alquilo C1-C8; grupo heteroaromático; y arilo.

5 R_4 se selecciona de: CN; NO_2 ; alcoxi; éster de ácido carboxílico; alquilsulfonilo; y arilsulfonilo.

R_5 se selecciona de: F; Cl; Br; CN; NO_2 ; alcoxi; fenilo; bencilo; amina; alquilo; y éster de ácido carboxílico.

R_6 se selecciona de: H; CN; NO_2 ; alcoxi; éster de ácido carboxílico, alquilsulfonilo; y arilsulfonilo.

10

R_7 se selecciona de: CN; SCN; F; Cl; y Br.

R_8 se selecciona de: alquilo C1-C8; grupo heteroaromático; y arilo.

15 R_9 se selecciona de: CN; $NH_2C(O)$; NO_2 ; y acetilo.

R_{10} es un grupo alquilo C1-C8 y

R_{11} es una amida de ácido.

20

4. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R_1 y R_2 se seleccionan independientemente de: H y polioxialquilenos.

5. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R_3 se selecciona de: $NHCOCH_3$; fenilo; y tienilo.

25

6. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R_4 es CN.

30 7. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R_5 se selecciona de: CH_3 ; y C_2H_5 .

8. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R_7 es CN.

35

9. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R_8 se selecciona de: tienilo; y fenilo.

40 10. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R_9 es CN.

11. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R_{10} se selecciona de: CH_3 o C_2H_5 .

45 12. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que R_{11} es $NHCOCH_3$.

13. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el polioxialquileno tiene la forma:

50

$[(CH_2CR_{12}HO)_x(CH_2CR_{14}HO)_yR_{13}]$, en la que $x+y \leq 5$, $y \geq 1$, y

R_{12} se selecciona de: H; CH_3 ; $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$, en el que $z = 0$ a 5, y mezclas de los mismos; y,

55 R_{13} se selecciona de: CH_3 ; C_2H_5 ; H; $CH_2O(CH_2CH_2O)_zH$, en el que $z = 0$ a 5, y mezclas de los mismos; y, R_{14} se selecciona de: H; y, CH_3 .

14. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el colorante además está sustituido con grupos orgánicos no cargados.

15. Una composición de tratamiento para lavado de ropa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende perfume en el intervalo de 0,001 a 3 % en peso.

5 16. Un procedimiento para tatar un producto textil para lavar, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

(i) tratar un producto textil con una disolución acuosa del colorante monoazoico no cargado, azul o violeta, como se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo la disolución acuosa de 0,1 ppb a 500
10 ppm del colorante, y de 0,0 g/l a 3 g/l, preferiblemente de 0,3 a 2 g/l, de un tensioactivo;

(ii) opcionalmente aclarar; y

(iii) secar el producto textil.