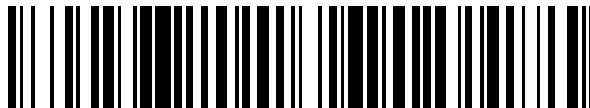


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 681**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/40** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2010 E 10765430 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.12.2014 EP 2491105**

54 Título: **Polímeros de colorante**

30 Prioridad:

**23.10.2009 WO PCT/CN2009/001180**

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

**24.02.2015**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (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:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 529 681 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 de colorante

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a colorante matizante polimérico y su uso en aplicaciones de la colada.

**5 Antecedentes de la invención**

El documento WO2006/055787 (Procter & Gamble) describe formulaciones de colada conteniendo un polímero de éter de celulosa covalentemente unido a un colorante reactivo para blanquear género celulósico. Tales polímeros proporcionan buen desempeño en géneros de poliéster.

**Sumario de la invención**

10 Los inventores presentes han encontrado que colorantes reactivos unidos a polímeros de poliamina se depositan bien en géneros de poliéster y algodón.

En un aspecto la presente invención proporciona una composición de tratamiento de la colada que comprende:

(i) desde el 2 hasta el 70% en peso de un tensioactivo; y

15 (ii) desde el 0,0001 hasta el 20,0% en peso de una poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo (polímero de colorante).

En otro aspecto la presente invención proporciona un procedimiento doméstico para tratar un textil, comprendiendo el procedimiento los pasos de:

20 (i) tratar un textil con una solución acuosa de la poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo, comprendiendo la solución acuosa desde 10 ppb hasta 5000 ppm, de la poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo; y desde 0,0 g/l hasta 3 g/l de un tensioactivo; y

(ii) opcionalmente enjuagar y secar el textil.

25 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo, la poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo obtenible al hacer reaccionar un colorante reactivo con un sustrato, el sustrato seleccionado de: una polietilenimina parcialmente etoxilada (EPEI) y una polietilenimina (PEI).

De preferencia, la composición de tratamiento de la colada es granular.

**Descripción detallada de la invención**Polímero de colorante

El polímero de colorante se proporciona al hacer reaccionar una poliamina con un colorante reactivo.

30 El colorante reactivo se carga de preferencia de manera negativa.

La carga total de colorantes en las poliaminas está de preferencia en el intervalo del 0,001% en peso hasta el 800% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 0,1% en peso hasta el 200% en peso, lo más preferiblemente en el intervalo del 1% en peso hasta el 50% en peso.

35 El polímero de colorante es de preferencia de color azul o violeta. A este respecto, se provee de un color azul o violeta a la tela para dar un ángulo de tonalidad de 230 a 345, más preferiblemente 265 a 330, lo más preferiblemente 270 a 300. La tela usada es sábana de algodón tejido no mercerizado, blanqueado, blanca.

De preferencia, el peso molecular de la poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo es desde 800 hasta 200000, más preferiblemente desde 2000 hasta 30000.

40 De preferencia cuando el polímero está etoxilado, los grupos etoxilados contienen desde 10 hasta 20 unidades de repetición CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O (10EO a 20EO). En otro aspecto, de preferencia cuando el polímero se etoxila los grupos etoxilados contienen desde 5 hasta 9 unidades de repetición de CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O (5EO a 9EO).

Poliamina

45 Las poliaminas son polialquilaminas y son generalmente lineales o ramificadas. Las aminas pueden ser primarias, secundarias o terciarias. De preferencia los grupos alquilo son etileno y el polímero se forma mediante polimerización de apertura de anillo de etilenimina para proporcionar polietilenimina (PEI). En un aspecto se prefiere

la polietilenimina (PEI).

En otro aspecto, de preferencia las poliaminas se etoxilan para proporcionar polietilenimina etoxilada (EPEI). A este respecto, una sola o una variedad de funciones de aminas se hacen reaccionar con uno o más grupos de óxido de alquileo para formar una cadena lateral de óxido de polialquileo. El óxido de alquileo puede ser un homopolímero (por ejemplo, óxido de etileno) o un copolímero aleatorio o de bloque.

Las polietileniminas (PEI) adecuadas para uso en las composiciones de detergente de la presente invención pueden tener la fórmula general:  $(-NHCH_2CH_2-)_x[N(CH_2CH_2NH_2)CH_2CH_2-I]_y$  en la que x es un número entero desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 120000, de preferencia desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 60000, más preferiblemente desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 24000 e y es un número entero desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 60000, de preferencia desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 30000, más preferiblemente desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 12000. Ejemplos específicos de polietileniminas son PEI-3, PEI-7, PEI-15, PEI-30, PEI-45, PEI-100, PEI-300, PEI-500, PEI 600, PEI-700, PEI-800, PEI-1000, PEI-1500, PEI-1800, PEI-2000, PEI-2500, PEI-5000, PEI-10000, PEI-25000, PEI 50000, PEI-70000, PEI-500000, PEI-5000000 y similares, 31 en donde el número entero representa el peso molecular promedio del polímero. Las PEI que se designan como tales están disponibles a través de Aldrich.

Más preferiblemente, la PEI, antes de la alcoxilación y/o reacción con un colorante reactivo, tiene un peso molecular promedio desde 400 hasta 8000.

Las PEI son usualmente poliaminas altamente ramificadas caracterizadas por la fórmula empírica  $(C_2H_5N)_n$  con una masa molecular de 43,07 (como unidades de repetición). Se preparan comercialmente por apertura de anillo catalizada con ácido de etilenimina, también conocida como aziridina. (La última, etilenimina, se prepara a través de esterificación con ácido sulfúrico de etanolamina).

Las PEI están comercialmente disponibles de BASF Corporation con el nombre comercial Lupasol® (también vendido como Polymin®). Estos compuestos pueden prepararse como un amplio intervalo de pesos moleculares y actividades de producto. Ejemplos de PEI comerciales vendidos por BASF adecuados para usarse en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, Lupasol FG®, Lupasol G-35®, Lupasol p®, Lupasol-P S®, Lupasol-(Water-Free)® y similares.

Los grupos amina de PEI existen principalmente como una mezcla de grupos primarios, secundarios y terciarios en la proporción de aproximadamente 1:11 hasta aproximadamente 1:21 con ramificación cada 3 a 3,5 átomos de nitrógeno a lo largo un segmento de cadena. Debido a la presencia de grupos de amina, PEI puede protonarse con ácidos para formar una sal de PEI a partir del medio circundante que resulta en un producto que está parcial o completamente ionizado dependiendo del pH. Por ejemplo, aproximadamente el 73% de PEI se protona a pH 2, aproximadamente el 50% de PEI se protona a pH 4, aproximadamente el 33% de PEI se protona a pH 5, aproximadamente el 25% de PEI se protona a pH 8 y aproximadamente el 4% de PEI se protona a pH 10. Por lo tanto, debido a que las composiciones de detergentes de la presente invención se amortiguan a un pH de aproximadamente 6 hasta aproximadamente 11, esto sugiere que PEI está aproximadamente el 4-30% protonada y aproximadamente el 70-96% no protonada.

En general, las PEI pueden adquirirse como su forma protonada o no protonada con y sin agua. Cuando las PEI protonadas se formulan en las composiciones de la presente invención se desprotonan a un cierto grado al adicionar una cantidad suficiente de base adecuada. La forma desprotonada de PEI es la forma preferida, sin embargo cantidades moderadas de PEI protonada pueden usarse y no disminuir significativamente de la presente invención.

La PEI está de preferencia alcoxilada, lo más preferiblemente etoxilada. La PEI está parcialmente alcoxilada, de manera que al menos un de  $NH_2$  o  $NH$  está disponible para reacción con el colorante reactivo, de preferencia al menos un  $NH_2$ . El grado preferido de alcoxilación es desde el 0,2 hasta el 50% de las aminas primarias y secundarias están alcoxiladas.

Las PEI y EPEI adecuadas para reaccionar con colorantes reactivos se encuentran en los documentos: WO2007/083262; WO 2006/113314; EP760846; US4597898; WO 2009/060409; WO 2008/114171; WO 2008/007320; EP 760846; WO 2009/065738; WO 2009/060409; WO 2005/063957; EP 996701; EP 918837; EP 917562; EP 907703; y 6.156.720.

#### Colorantes reactivos

Un colorante reactivo puede considerarse que está compuesto de un cromóforo que está enlazado a un grupo reactivo. Los colorantes reactivos experimentan reacciones de adición o sustitución con grupos  $-OH$ ,  $-SH$  y  $-NH$  para formar enlaces covalentes. El cromóforo puede enlazarse directamente al grupo reactivo o hacerlo por medio de un grupo puente. El cromóforo sirve para proporcionar un color y el grupo reactivo se une covalentemente a un sustrato.

Los colorantes reactivos se describen en Industrial Dyes (K. Hunger ed, Wiley VCH 2003). Muchos colorantes reactivos son enumerados en el Colour Index (Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile

Chemists and Colorists).

Los grupos reactivos preferidos de los colorantes reactivos son diclorotriazinilo, difluorocloropirimidina, monofluorotriazinilo, dicloroquinoxalina, vinilsulfona, difluorotriazina, monoclorotriazinilo, bromoacrilamida y tricloropirimidina.

5 Los grupos reactivos más preferidos son monoclorotriazinilo; diclorotriazinilo; y vinilsulfonilo.

Los cromóforos se seleccionan de preferencia de azo, antraquinona, ftalocianina, formazán y trifendioxazina. Más preferiblemente, azo, antraquinona, ftalocianina y trifendioxazina. Lo más preferiblemente, azo y antraquinona.

10 Los colorantes reactivos se seleccionan de preferencia de colorantes azul reactivo, negro reactivo, rojo reactivo, violeta reactivo. De preferencia se usan mezclas de colorantes reactivos para proporcionar efectos matizantes óptimos. Las mezclas preferidas se seleccionan de negro reactivo y rojo reactivo; azul reactivo y rojo reactivo; negro reactivo y violeta reactivo; azul reactivo y violeta reactivo. De preferencia el número de restos de colorante azul o negro está en exceso de los restos de colorante rojo o violeta. Lo más preferiblemente se una combinación de un colorante azul reactivo y un rojo reactivo.

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

20 Ejemplos de colorantes azo negros reactivos son negro reactivo 5, negro reactivo 31, negro reactivo 47, negro reactivo 49.

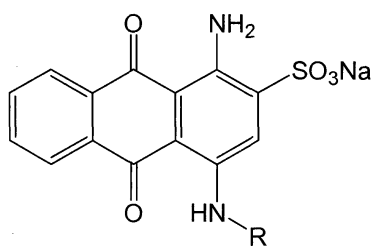
Ejemplos de colorantes azo azules reactivos son azul reactivo 59, azul reactivo 238, azul reactivo 260, azul reactivo 265, azul reactivo 267, azul reactivo 270, azul reactivo 271, azul reactivo 275. Los colorantes azo azules reactivos son de preferencia bis-azo.

25 Ejemplos de colorantes de trifendioxazina azules reactivos son azul reactivo 266, azul reactivo 268, azul reactivo 269.

Ejemplos de colorantes de formazán azules reactivos son azul reactivo 220 y azul reactivo 235.

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

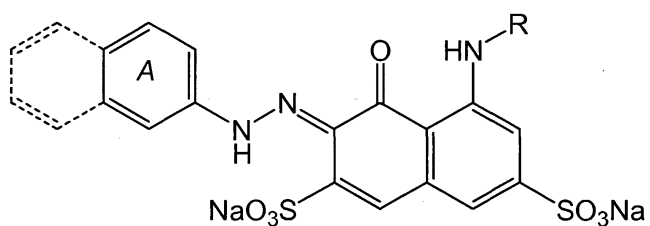
30 De preferencia, el colorante de antraquinona azul reactivo es de la siguiente forma:



en la que R es un grupo orgánico que contiene un grupo reactivo. De preferencia, R se selecciona de: monoclorotriazinilo; diclorotriazinilo; y vinilsulfonilo.

35 Los colorantes azules reactivos preferidos se seleccionan de: azul reactivo 2; azul reactivo 4; azul reactivo 5; azul reactivo 19; azul reactivo 27; azul reactivo 29; azul reactivo 36; azul reactivo 49; azul reactivo 50; y azul reactivo 224.

De preferencia, el colorante azo rojo reactivo es un colorante mono-azo rojo reactivo y el colorante mono-azo rojo reactivo preferido es de la siguiente forma:



en la que el anillo A no está sustituido o está sustituido por un grupo sulfonato o un grupo reactivo. De preferencia, el anillo A es naftilo y está sustituido por dos grupos sulfonato. De preferencia, R es un grupo orgánico que contiene un grupo reactivo. Los grupos reactivos preferidos son monoclorotriazinilo; diclorotriazinilo; y vinilsulfonilo.

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

Los colorantes reactivos se atan a la poliamina al reaccionar con el grupo NH, NH<sub>2</sub> u OH en la poliamina.

#### 10 Otros colorantes

En una modalidad preferida de la invención, otros colorantes matizantes pueden estar presentes. De preferencia se seleccionan de pigmento azul y violeta tales como violeta de pigmento 23, colorantes de disolvente y dispersos, tales como violeta de disolvente 13, violeta disperso 28, colorantes directos bis-azo tales como violeta directo 9, 35, 51 y 99 y colorantes directos de trifenodioxazina tales como violeta directo 54.

- 15 Aún más preferida es la presencia de colorantes de azina de ácido como se describe en el documento WO 2008/017570; el nivel de los colorantes de azina de ácido debería estar en el intervalo desde el 0,0001 hasta el 0,1% en peso. Los colorantes de azina de ácido proporcionan beneficio predominantemente a las prendas de algodón puro y los colorantes de fenazina catiónicos a las prendas de polialgodón. Los colorantes de azina de ácido preferidos son violeta de ácido 50, azul de ácido 59 y azul de ácido 98. Los colorantes de fenazina catiónica azules y violetas también pueden estar presentes.

Los fotoblanqueadores tales como ftalocianinas de Zn/Al sulfonadas pueden estar presentes.

#### Tensioactivo

- 25 La composición comprende entre el 2 y el 70% en peso de un tensioactivo, lo más preferiblemente 10 hasta el 30% en peso. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema de tensioactivos pueden elegirse de los tensioactivos descritos "Surface Active Agents", Vol. 1, por Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 por Schwartz; Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheons's Emulsifiers and Detergents", publicado por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2<sup>a</sup> ed., Carl Hauser Verlag, 1981. De preferencia los tensioactivos usados están saturados.

- 30 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 alquil fenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno ya sea solo o con óxido de propileno. Compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil fenol de C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub>-óxido de etileno, generalmente 5 a 25 EO, es decir, 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula y los productos de condensación de alcoholes lineales o ramificados primarios o secundarios de C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> alifáticos con óxido de etileno, generalmente 5 a 40 EO.

- 35 Compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son usualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo conteniendo desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose término alquilo para incluir el resto alquilo de radicales de acilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil sulfatos de sodio y potasio, especialmente aquellos obtenidos sulfatando alcoholes de C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> superiores, producidos por ejemplo a partir de sebo o aceite de coco, alquil de C<sub>9</sub> a C<sub>20</sub> benceno sulfonatos de sodio y potasio, en particular benceno sulfonatos de alquilo de C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub> secundario lineal de sodio; y alquil gliceril éter sulfatos de sodio; especialmente aquellos éteres de los alcoholes superiores derivados de sebo o aceite de coco y alcoholes sintéticos de los alcoholes superiores derivados de sebo o aceite de coco y alcoholes sintéticos derivados de petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquil de C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub> benceno sulfonatos de sodio y alquil de C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub> sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos tales como aquellos descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia a desalado, los tensioactivos de poliglicósido de alquilo descritos en el documento EP-A-070 074 y monoglicósidos de alquilo.

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-346 995 (Unilever). Se prefiere especialmente el sistema de tensioactivos que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario de C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub> junto con un alcohol primario de C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub> 3 a 7 EO etoxilato.

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

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

- 10 Para facilitar el uso la formulación se empaqueta de preferencia en tamaños de paquete de 0,5 a 5 kg. Para reducir el ingreso de humedad, la formulación se empaqueta de preferencia en paquetes de cartón laminado o bolsas de plástico selladas.

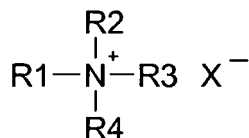
Compuesto catiónico

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

- 15 Los más preferidos son los compuestos de amonio cuaternario.

Es ventajoso si el compuesto de amonio cuaternario es un compuesto de amonio cuaternario que tiene al menos una cadena de alquilo de C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>.

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



- 20 en la que R<sup>1</sup> es una cadena de alquilo o alqueniilo de C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y X<sup>-</sup> 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 usar con la presente invención son el amonio cuaternario de la estructura anterior en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente de cadena de alquilo o alqueniilo de C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y X<sup>-</sup> es un anión compatible.

Una composición de detergente de acuerdo con la reivindicación 1 en la que la proporción 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 0 239 910 (Procter and Gamble).

- 30 Se prefiere si la proporción de tensioactivo catiónico a no iónico es desde 1:100 hasta 50:50, más preferiblemente 1:50 hasta 20:50.

El compuesto catiónico puede estar presente desde el 1,5% en peso hasta el 50% en peso del peso total de la composición. De preferencia, 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.

- 35 El material suavizante está presente de preferencia en una cantidad 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.

La composición comprende opcionalmente una silicona.

**Formadores o agentes complejantes:**

- 40 Los materiales formadores pueden seleccionarse de 1) materiales secuestrantes de calcio; 2) materiales precipitantes; 3) materiales de intercambio de iones de calcio; y 4) mezclas de los mismos.

Ejemplos de materiales formadores de secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos, tales como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos, tales como ácido etilen diamino tetraacético.

Ejemplos de materiales formadores precipitantes incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio.

Ejemplos de materiales formadores de intercambio de iones de calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos cristalinos o amorfos insolubles en agua, de los que las zeolitas son los 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 como se describe en el documento EP-A-0.384.070.

- 5 La composición también puede contener 0-65% de un agente formador o de complejación tal como ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriamina-pentaacético, ácido alquil- o alqueniilsuccínico, ácido nitrilotriacético o los otros formadores mencionados más adelante. Muchos formadores también son agentes estabilizadores de blanqueo en virtud de su capacidad para formar complejos con iones metálicos.

Zeolita y carbonato (carbonato (incluyendo bicarbonato y sesquicarbonato) son formadores preferidos.

- 10 La composición puede contener como formador un aluminosilicato cristalino, de preferencia un aluminosilicato de metal alcalino, más preferiblemente un aluminosilicato de sodio. Este está presente normalmente a un nivel de menos del 15% en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:



- 15 donde M es un catión monovalente, de preferencia sodio. Estos materiales contienen algo de agua ligada y se requiere que tengan una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO<sub>2</sub> en la fórmula anterior. Pueden prepararse fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, como se describe ampliamente en la bibliografía. La proporción de tensioactivos a aluminosilicato (donde está presente) es de preferencia mayor que 5:2, más preferiblemente mayor que 3:1.

- 20 De manera alternativa, o adicional a los formadores de aluminosilicato, los formadores de fosfato pueden usarse. En esta técnica el término "fosfato" abarca difosfato, trifosfato y especies de fosfonato. Otras formas de formador incluyen silicatos, tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos estratificados (por ejemplo, SKS-6 de Hoechst).

- 25 De preferencia la formulación de detergente de colada es una formulación de detergente de colada formado sin fosfato, es decir, contiene menos del 1% en peso de fosfato. De preferencia, la formulación de detergente de colada está formada de carbonato.

#### Agente fluorescente

- 30 La composición de preferencia comprende un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes se conocen bien y muchos de tales agentes fluorescentes están comercialmente disponibles. Usualmente, estos agentes fluorescentes se proveen y usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total del agente o agentes fluorescentes usada en la composición generalmente es desde el 0,005 hasta el 2% en peso, más preferiblemente 0,01 hasta el 0,1% en peso. Las clases preferidas de fluorescente son: compuestos de di-estiril bifenilo, por ejemplo, Tinopal (marca comercial) CBS-X, compuestos de ácido di-amina estilbena di-sulfónico, por ejemplo, Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca comercial) HRH y compuestos de pirazolina, por ejemplo, Blankophor SN. Los fluorescentes 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]estilbena-2-2' disulfonato disódico, 4,4'-bis[[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il)]amino] estilbena-2-2' disulfonato disódico y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.

- 40 Se prefiere que la solución acuosa usada en el procedimiento tenga un fluorescente presente. Cuando está presente un fluorescente en la solución acuosa usada en el procedimiento de preferencia está en el intervalo desde 0,0001 g/l hasta 0,1 g/l, de preferencia 0,001 hasta 0,02 g/l.

#### Perfume

- 45 De preferencia la composición comprende un perfume. El perfume está de preferencia en el intervalo desde el 0,001 hasta el 3% en peso, lo más preferiblemente 0,1 hasta el 1% en peso. Muchos ejemplos adecuados de perfumes se proveen en la CFTA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, publicada por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80ª edición anual, publicada por Schnell Publishing Co.

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

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

Perfume y nota superior pueden usarse para indicar el beneficio de blancura de la invención.

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

#### Polímeros

5 La composición puede comprender uno o más polímeros diferentes. Ejemplos son carboximetilcelulosa, poli(etilenglicol), alcohol (poli)vinílico, policarboxilatos tales como poli(acrilatos), copolímeros de maleico/ácido acrílico y copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

Los polímeros presentes para evitar la deposición de colorante, por ejemplo, poli(vinilpirrolidona), poli(vinilpiridina-N-óxido) y poli(vinilimidazol), están de preferencia ausentes de la formulación.

#### Enzimas

10 Una o más enzimas están presentes de preferencia en una composición de la invención y cuando se practica un procedimiento de la invención.

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

Enzimas especialmente contempladas incluyen proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidases/oxidases, pectato liasas y mananasas, o mezclas de las mismas.

15 Las lipasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Los mutantes químicamente modificados o manipulados en proteínas se incluyen. Ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), por ejemplo de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) como se describe en los documentos EP 258 068 y EP 305 216 o de *H. insolens* como se describe en el documento WO 96/13580, una lipasa de *Pseudomonas*, por ejemplo, de *P. alcaligenes* o de *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 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).

20

25 Otros ejemplos son variantes de lipasas tales como aquellos 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 de lipasa comercialmente disponibles preferidas incluyen Lipolase<sup>MR</sup> y Lipolase Ultra<sup>MR</sup>, Lipex<sup>MR</sup>, Lipoclean<sup>MR</sup> (Novozymes A/S).

30 El procedimiento de la invención puede realizarse 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 hacia fosfolípidos. Los fosfolípidos, tales como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una posición exterior (sn-1) y media (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede esterificarse a un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de los fosfolípidos. Varios tipos de actividad fosfolipasa pueden distinguirse, incluyendo fosfolipasas A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> que hidrolizan un grupo de acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que pueden hidrolizar el grupo acilo graso que queda en lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacil glicerol o ácido fosfatídico respectivamente.

35

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

Proteasas adecuadas incluyen aquellas de origen animal, vegetal o microbiano. El origen microbiano se prefiere. Los mutantes químicamente modificados o manipulados en proteínas se incluyen. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metalo proteasa, de preferencia una proteasa microbiana alcalina o una proteasa similar a tripsina. Las enzimas proteasas comercialmente disponibles preferidas incluyen Alcalase<sup>MR</sup>, Savinase<sup>MR</sup>, Primase<sup>MR</sup>, Duralase<sup>MR</sup>, Dyrazum<sup>MR</sup>, Esperase<sup>MR</sup>, Everlase<sup>MR</sup>, Polarzyme<sup>MR</sup> y Kannase<sup>MR</sup> (Novozymes A/S), Maxatase<sup>MR</sup>, Maxacal<sup>MR</sup>, Maxapem<sup>MR</sup>, Properase<sup>MR</sup>, Purafect<sup>MR</sup>, Purafect OxP<sup>MR</sup>, FN2<sup>MR</sup> y FN3<sup>MR</sup> (Genencor International Inc.).

45

El procedimiento de la invención puede realizarse en presencia de cutinasa, clasificada en EC 3.1.1.74. La cutinasa usada de acuerdo con la invención puede ser de cualquier origen. Las cutinasas de preferencia son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, de origen fúngico o de origen en levaduras.

50 Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Los mutantes químicamente modificados o manipulados en proteínas se incluyen. 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. Las amilasas comercialmente disponibles son Duramyl<sup>MR</sup>, Termamyl<sup>MR</sup>, Termamyl Ultra<sup>MR</sup>, Natalase<sup>MR</sup>, Stainzyme<sup>MR</sup>,



Fungamyl<sup>MR</sup> y BAN<sup>MR</sup> (Novozymes A/S), Rapidaser<sup>MR</sup> y Purastar<sup>MR</sup> (de Genencor International Inc.).

Las celulasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Los mutantes químicamente modificados o manipulados en proteínas se incluyen. Las celulasas adecuadas incluyen celulasas de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, por ejemplo, las celulasas fúngicas producidas de *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila* y *Fusarium oxysporum* divulgadas 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 comercialmente disponibles incluyen Celluzyme<sup>MR</sup>, Carezyme<sup>MR</sup>, Endolase<sup>MR</sup>, Renozyme<sup>MR</sup> (Novozymes A/S), Clazinase<sup>MR</sup> y Puradax HA<sup>MR</sup> (Genencor International Inc.) y KAC-500(B)<sup>MR</sup> (Kao Corporation).

10 Las peroxidases/oxidadas adecuadas incluyen aquellas de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Los mutantes químicamente modificados o manipulados en proteínas se incluyen. Ejemplos de peroxidases útiles incluyen peroxidases de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus* y variantes de las mismas como aquellas descritas en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidases comercialmente disponibles incluyen Guadzyme<sup>MR</sup> y Novozym<sup>MR</sup> 51004 (Novozymes A/S).

#### 15 Estabilizadores de enzimas

Cualquier enzima presente en la composición puede estabilizarse usando agentes estabilizadores 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 fenil borónico tal como ácido 4-formilfenil borónico y la composición puede formularse como se describe en por ejemplo los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

El artículo indefinido “un” o “una” y su artículo definido correspondiente “el”, “la” como se usa en el presente documento significa al menos un, o una o más, a menos que se especifique de otra manera.

Los pesos moleculares promedio se refieren a pesos moleculares promedio en peso.

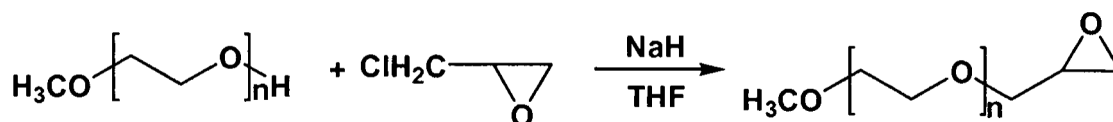
#### Parte experimental

#### 25 **Ejemplo 1: síntesis de polímeros**

Se adquirió PEI (Lupasol G35 ej. BASF, Pm = 2000) de BASF

##### (i) **Síntesis de polietilenglicol (PEG) MeO-metil glicidil éter**

Se sintetizó PEG MeO-metil glicidil éter como se muestra mediante el esquema de reacción.



30 Una pasta de NaH (0,1 mol, 4 g de suspensión al 60% en aceite mineral) enjuagada con THF anhidro dos veces (2 x 20 ml) se agitó en 100 ml de THF anhidro. Una solución de 37,5 g (0,05 mol) de MeO-PEG-OH en 50 ml de THF se añadió gota a gota. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una hora. 39,2 ml de epíclorohidrina en 40 ml de THF se añadieron gota a gota. Luego la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche, seguido por 4 h de reflujo. Después de neutralizar la base en exceso con ácido acético, se añadió carbón activo y se agitó durante 1 h. Después de filtrar, la solución se concentró a presión reducida y se vertió en 2 l de éter de petróleo y el producto ceroso se secó al vacío.

##### **Síntesis de PEI modificado con PEG (2K)**

El polímero de EPEI se sintetizó mezclando PEG MeO-metil glicidil éter con PEI en metanol y sometiendo a reflujo durante 4 días. El producto viscoso se obtuvo después de diálisis en agua y liofilización.

#### 40 **Ejemplo 2: Síntesis de polímero de colorante**

0,5 g del polímero de polietilenoimina de ejemplo 1, 0,1 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 0,1 g de colorante reactivo se mezclaron juntos en 35 ml de agua desmineralizada y se calentaron a 65 °C durante 5 horas. Tras la reacción el producto se dializó frente a agua (COMW = 3500) durante 72 horas. Se retiró luego el agua mediante evaporación rotatoria. El polímero resultante se secó al vacío.

45 Los siguientes polímeros se sintetizaron:

(P1) PEG750-PEI2000 0,10 g azul reactivo 4 (RB4)

(P2) PEG750-PEI800 0,10 g azul reactivo 4 (RB4)

(P3) PEG350-PEI2000 0,10 g azul reactivo 4 (RB4)

(P4) PEG350-PEI2000 0,080 g RB4 y 0,020 g rojo reactivo 2 (RR2)

Donde el número entero después de PEG y PEI representa el peso molecular promedio.

5 **Ejemplo 3: Actuación de lavado**

10 Telas de algodón tejido, poliéster y nailon-elastano se lavaron en una solución de lavado acuosa (agua desmineralizada) conteniendo 1 g/l de alquilo lineal benceno sulfonato, 1 g/l de carbonato de sodio y 1 g/l de cloruro de sodio a una proporción de licor frente a tipo de tela de 30:1. A la solución de lavado matizante se agregaron los polímeros de ejemplo 1, de manera que la solución de lavado contenía 5 ppm de polímero. Después de 30 minutos de agitación las telas se retiraron, enjuagaron y secaron. Los lavados se repitieron luego hasta que se hubieron logrado 4 ciclos de lavado. Después del lavado 1º, 2º y 4º, los espectros de reflectancia de la tela se midieron en un reflectómetro y el color se expresó como valores CIE L\*a\*b\*.

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

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

15 Los resultados se dan en la tabla a continuación

Polímero	Δb de 4º lavado		
	Poliéster	Algodón	Nailon elastano
P1	3,8	4,0	0,2
P2	2,1	4,1	0
P3	5,5	5,9	1,0
HEC-RB4*	0,1	1,9	0,0

\*comparativo. HEC-RB4 es un polímero de éter de celulosa unido a RB4. Se sintetizó como sigue: 0,5 g de hidroxietilcelulosa, 0,5 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y 0,05 g de RB4 se mezclaron juntos en 100 ml de agua desmineralizada y se calentaron a 60°C durante 5 horas. Siguiendo la reacción el producto se dializó frente a agua (COMW = 12000) durante 72 horas. El agua se retiró luego mediante evaporación rotatoria. El polímero resultante se secó al vacío.

El polímero de colorante de polietilenimina muestra buena deposición tanto para poliéster como para algodón a diferencia del polímero de éter de celulosa.

El perfil de acumulación del colorante-polímero sobre algodón y poliéster se da a continuación.

Algodón	Δb		
	1º lavado	2º lavado	4º lavado
P1	2,5	3,5	4,0
P2	3,5	3,9	4,1
P3	3,7	5,3	5,9
Poliéster			
P1	18	2,7	3,8
P2	0,9	1,2	2,1
P3	2,8	4,1	5,5

20 Los polímeros de colorante de EPEI no se acumulan linealmente con el número de lavados y su deposición se satura. Esta es una característica deseada ya que reduce el sobre-azulado después de múltiples lavados.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de tratamiento de la colada que comprende:
  - (i) desde el 2 hasta el 70% en peso de un tensioactivo; y
  - (ii) desde el 0,0001 hasta el 20,0% en peso de una poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo (polímero de colorante).
2. Una composición de tratamiento de la colada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la poliamina es polietilenimina (PEI).
3. Una composición de tratamiento de colada de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la poliamina es una polietilenimina etoxilada (EPEI).
4. Una composición de tratamiento de la colada de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el colorante reactivo es seleccionado de: colorantes azul reactivo; negro reactivo; rojo reactivo; y violeta reactivo.
5. Una composición de tratamiento de la colada de acuerdo con la reivindicación 4, en la que los colorantes reactivos son seleccionados de mezclas de: negro reactivo y rojo reactivo; azul reactivo y rojo reactivo; negro reactivo y violeta reactivo; y azul reactivo y violeta reactivo, en la que el número de restos de colorante azul o negro está en exceso de los restos de colorante rojo o violeta.
6. Una composición de tratamiento de la colada de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el peso molecular de la poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo es desde 800 hasta 200000.
7. Una composición de tratamiento de la colada de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el peso molecular de la poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo es desde 2000 hasta 30000.
8. Una composición de tratamiento de colada de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la polietilenimina etoxilada es desde 10EO hasta 20EO.
9. Una composición de tratamiento de la colada de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la polietilenimina etoxilada es desde 5EO hasta 9EO.
10. Un procedimiento doméstico para tratar un textil, comprendiendo el procedimiento los pasos de:
  - (i) tratar un textil con una solución acuosa de la poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, comprendiendo la solución acuosa desde 10 ppb hasta 5000 ppm, de la poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo; y desde 0,0 g/l hasta 3 g/l de un tensioactivo; y
  - (ii) opcionalmente enjuagar y secar el textil.
11. Un procedimiento doméstico de tratar un textil de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la solución acuosa comprende un fluorescente en el intervalo desde 0,0001 g/l hasta 0,1 g/l.
12. Una poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo, la poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo obtenible al hacer reaccionar un colorante reactivo con un sustrato, estando el sustrato seleccionado de: una polietilenimina parcialmente etoxilada (EPEI) y una polietilenimina (PEI).
13. Una poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo de acuerdo con la reivindicación 12, en la que: el colorante reactivo es cargado negativamente y es seleccionado de un cromóforo seleccionado del grupo que comprende: azo; antraquinona; ftalocinania; formazán; y trifenodioxazina, teniendo un grupo reactivo seleccionado del grupo que comprende: diclorotriazinilo; difluorocloropirimidina; monofluorotrazinilo; dicloroquinoxalina; vinilsulfona; difluorotriazina; monoclorotriazinilo; bromoacrilamida; y tricloropirimidina.
14. Una poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en la que el peso molecular de la poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo es desde 800 hasta 200000.
15. Una poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el peso molecular de la poliamina covalentemente unida a un colorante reactivo es desde 2000 hasta 30000.