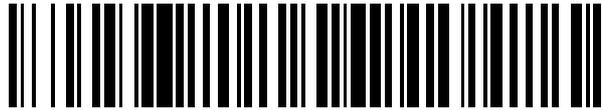


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 473**

51 Int. Cl.:

C11D 3/22 (2006.01)

C11D 3/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2010 E 10768213 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2488622**

54 Título: **Polímeros colorantes**

30 Prioridad:

13.10.2009 WO PCT/CN2009/001135

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

27.03.2015

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 532 473 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).

DESCRIPCION

Polímeros colorantes

Campo de la invención

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

5 Antecedentes de la invención

La Patente WO 2006/055787 (Procter & Gamble) divulga formulaciones de lavado de ropa que contienen un polímero de éter de celulosa unido covalentemente a un colorante reactivo para blanqueamiento de tejidos.

La Patente EP 1852496 describe detergentes líquidos que comprenden un agente matizante.

Sumario de la invención

10 Los efectos de blanqueamiento óptimos sobre tejidos se producen con colorantes y pigmentos que son de matiz verdadero azul a violeta. Los colorantes azules reactivos comerciales son de matiz verde-azul, y para obtener un verdadero color azul a violeta estos pueden mezclarse con colorantes rojos reactivos. El mezclado de colorantes conduce a colores mates debido al incremento de absorción de luz. Sería deseable disponer de mezclas de colorantes que pudieran proporcionar el color de matiz correcto sin excesivo mateado de los tejidos.

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

- (i) desde 2 hasta 70% en peso de un tensioactivo, y
- (ii) desde 0,0001 hasta 2,0% en peso, preferiblemente 0,05 hasta 1% en peso, de un carbohidrato polimérico unido covalentemente a un colorante de antraquinona azul reactivo y a un colorante azo rojo reactivo, polímero colorante azul-rojo, en el que la relación en peso del colorante azul:colorante rojo es desde 10:1 hasta 10:4, preferiblemente 10:1 hasta 10:2.

20

En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento doméstico de tratamiento de un textil, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- (i) tratamiento de un textil con una solución acuosa del polímero colorante azul-rojo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, comprendiendo la solución acuosa desde 10 ppb hasta 5000 ppm, preferiblemente desde 100 ppb hasta 100 ppm, del polímero colorante azul-rojo; y desde 0,0 g/l hasta 3 g/l de un tensioactivo; y
- (ii) opcionalmente, aclarado y secado del textil.

25

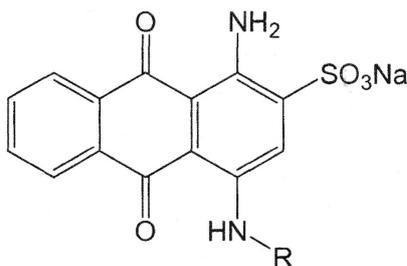
Preferiblemente, la composición de tratamiento de lavado de ropa es granular.

Descripción detallada de la invención**30 Polímero colorante azul-rojo**

Los colorantes pueden estar unidos de manera covalente conjuntamente, de una forma no conjugada, antes de unirse covalentemente al carbohidrato polimérico.

35 La carga total de colorante (azul y rojo) sobre el polímero colorante azul-rojo está, preferiblemente, dentro del intervalo de 0,00001% en peso a 10% en peso, más preferiblemente, dentro del intervalo de 0,0001% en peso a 1% en peso, lo más preferiblemente, dentro del intervalo de 0,0001% en peso a 0,01% en peso.

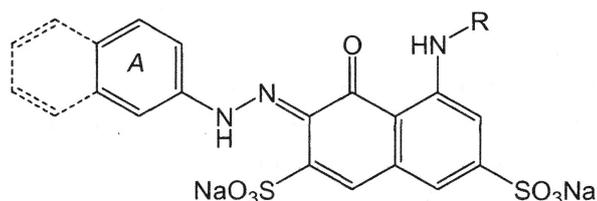
Preferiblemente, el colorante de antraquinona azul reactivo es de la forma siguiente:



en la que R es un grupo orgánico que contiene un grupo reactivo. Preferiblemente, R está seleccionado entre monoclorotriazinilo, diclorotriazinilo; y, vinilsulfonilo.

Los colorantes azules reactivos preferidos están seleccionados entre: 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.

Preferiblemente, el colorante azo rojo reactivo es un colorante monoazo rojo reactivo y el colorante monoazo rojo reactivo preferido es de la forma siguiente:



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

Los colorantes rojos reactivos preferidos están seleccionados entre: 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.

Colorantes reactivos

Los colorantes reactivos se describen en Industrial Dyes (K. Hunger ed., Wiley VCH 2003).

Muchos colorantes reactivos están listados en el Colour Index (Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists).

Los colorantes reactivos producen reacciones de adición o de sustitución con grupos C-OH para formar enlaces covalentes. El colorante reactivo puede estar unido a carbohidratos poliméricos tales como polisacáridos.

Los colorantes reactivos son compuestos coloreados con uno o más grupos funcionales capaces de formar un enlace covalente con un sustrato adecuado, generalmente algodón u otras fibras celulósicas. Los grupos reactivos típicos de los colorantes reactivos son monoclorotriazinilo, monofluorotriazinilo, difluorotriazina, difluorocloropirimidina, tricloropirimidina y 2-sulfoxiethylsulfonilo.

Los colorantes reactivos tienen grupos funcionales específicos que pueden producir reacciones de adición o de sustitución con grupos -OH, -SH y -NH₂ presentes en polímeros.

Carbohidrato polimérico

Los carbohidratos poliméricos tienen grupos hidroxilos disponibles que pueden reaccionar con un colorante reactivo para proporcionar el colorante unido covalentemente a un carbohidrato polimérico.

Preferiblemente, el polímero está seleccionado entre el grupo que consiste en éteres de celulosa, tal como quitosano, carboximetil celulosa incluyendo sales de la misma, tal como sal sódica, metil celulosa, hidroxialquilcelulosas tales como hidroxietil celulosa, y éteres mezclados tales como metil hidroxietilcelulosa, metil hidroxipropilcelulosa, metil carboximetilcelulosa; celulosas modificadas con éster graso, celulosas fosforiladas tales como las divulgadas en la Patente WO 99/09124; celulosa, almidón catiónico, goma guar, almidón sin carga.

Cuando el polímero colorante azul-rojo comprende un éter de celulosa, tal como carboximetil celulosa, dicho éter de celulosa tiene, preferiblemente: un peso molecular promedio en peso de hasta 1.000.000 Daltons, más preferiblemente 25.000 Daltons a 500.000 Daltons, incluso más preferiblemente 30.000 Daltons a 120.000 Daltons, El grado de sustitución de éter, por ejemplo, carboximetilación es, preferiblemente, de 0,2 a 1,3.

El peso molecular promedio en peso se determina de acuerdo con el procedimiento general detallado en el Journal of Chromatography, vol. 192, págs. 275-293, (1980), o en Polymer Degradation and Stability, vol. 56, págs. 331-337, (1997); el grado de sustitución de éter y el grado de carboximetilación que es un sub-apartado del grado de sustitución de éter, se determina de acuerdo con el ASTM Method D 1439-03 y la sustitución de colorante se determina mediante análisis de combustión.

Otros colorantes

En una realización preferida de la invención, pueden estar presentes otros colorantes matizantes. Preferiblemente, están seleccionados entre pigmento azul y violeta, tal como pigmento violeta 23, disolvente y colorantes dispersos tal como solvente violeta 13, disperso violeta 28, colorantes directos bis-azo tales como directo violeta 9, 35, 51 y 99, y colorantes directos de trifenodioxazina tal como directo violeta 54.

Incluso más preferida es la presencia de colorantes de azina ácida tales como los descritos en la Patente WO 2008/17570: la proporción de los colorantes de azina ácida debería estar dentro del intervalo de desde 0,0001 hasta 0,1% en peso. Los colorantes de azina ácida proporcionan beneficio predominantemente a las prendas de vestir de algodón puro y los colorantes de fenazina catiónicos a las prendas de vestir de polialgodón. Los colorantes de azina ácida preferidos son ácido violeta 50, ácido azul 59 y ácido azul 98. Pueden igualmente estar presentes colorantes de fenazina catiónicos azul y violeta.

Pueden estar presentes fotoblanqueantes tales como ftalocianinas de Zn/Al sulfonadas.

Tensioactivo

La composición comprende entre 2 a 70% en peso de un tensioactivo, lo más preferiblemente 10 a 30% en peso. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema tensioactivo puede seleccionarse entre los tensioactivos descritos en Surface Active Agents, vol. 1, por Schwartz & Perry, Interscience (1949), vol.2. por 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, (1951). Preferiblemente, los tensioactivos usados están saturados.

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 solo o bien con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados alquilo de 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 lineales o ramificados, primarios o secundarios, de C₈ a C₁₈ con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 EO.

Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son usualmente sales de metales alcalinos de sulfatos y sulfonatos solubles en agua que tienen radicales alquilo que contienen desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo en el sentido de incluir la porción alquilo de radicales acilo superiores. Los ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil sulfonatos de sodio o potasio, especialmente los obtenidos mediante la sulfatación de alcoholes superiores de C₈ a C₁₈, producidos por ejemplo a partir de alquilo de C₉ a C₂₀ benceno sulfonatos de sodio o potasio de sebo o aceite de coco, particularmente alquilo de C₁₀ a C₁₅ secundario, lineal, benceno sulfonatos de sodio; y alquil gliceril éter sulfonatos de sodio, especialmente los éteres de los alcoholes superiores obtenidos de sebo y aceite de coco y alcoholes sintéticos obtenidos del petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquilo de C₁₁ a C₁₅ benceno sulfonatos de sodio y alquilo de C₁₂ a C₁₈ sulfatos de sodio. Son igualmente aplicables tensioactivos tales como los descritos en la Patente EP-A-328 177 (Unilever), los cuales muestran resistencia a la salinificación, los tensioactivos alquil poliglicósidos descritos en la Patente EP-A-070 074, y alquil monoglicósidos.

Los sistemas tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos detergentes aniónico y no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos señalados en la Patente EP-A-346 995 (Unilever). Especialmente preferido es el sistema tensioactivo que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario de C₁₆ a C₁₈ conjuntamente con un etoxilato de 3 a 7 EO de un alcohol primario de C₁₂ a C₁₅.

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

En otro aspecto que es igualmente preferido, el tensioactivo puede ser un catiónico tal que la formulación es un acondicionador de tejidos.

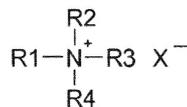
Compuesto catiónico

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

Los más preferidos son compuestos de amonio cuaternarios.

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

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



en la que R¹ es una cadena alquilo de C₁₂ a C₂₂; R², R³ y R⁴ están independientemente seleccionadas entre cadenas 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.

- 5 Una segunda clase de materiales para uso con la presente invención son los amonio cuaternarios de la estructura anterior en la que R¹ y R² están independientemente seleccionados entre cadenas alquilo o alquenoilo de C₁₂ a C₂₂; R³ y R⁴ están independientemente seleccionadas entre cadenas alquilo de C₁ a C₄ y X⁻ es un anión compatible.

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

- 10 Otros compuestos de amonio cuaternarios adecuados están divulgados en la Patente EP 0 239 910 (Procter & Gamble).

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

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

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

La composición comprende opcionalmente una silicona.

- 20 Coadyuvantes o agentes acomplejantes

Los materiales coadyuvantes pueden seleccionarse entre 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales precipitantes, 3) materiales intercambiadores de iones calcio y 4) mezclas de los mismos.

Los ejemplos de materiales coadyuvantes secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metal alcalino, tales como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos, tal como ácido etileno diamino tetraacético.

- 25 Los ejemplos de materiales coadyuvantes precipitantes incluyen ortofosfato sódico y carbonato sódico.

Los ejemplos de materiales coadyuvantes intercambiadores 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 e igualmente la zeolita tipo P descrita en la Patente EP-A-0.384.070.

- 30 La composición puede igualmente contener 0-65% de un agente coadyuvante o acomplejante tal como ácido etileno diamino tetraacético, ácido dietileno diamino pentaacético, ácido alquil- o alquenoil-succínico, ácido nitrilotriacético o los otros coadyuvantes mencionados más adelante. Muchos coadyuvantes son igualmente agentes estabilizadores del blanqueo debido a su capacidad para acomplejar iones metálicos.

Zeolita y carbonato (carbonato incluyendo bicarbonato y sesquicarbonato) son los coadyuvantes preferidos.

- 35 La composición puede contener como coadyuvante un aluminosilicato cristalino, preferiblemente un aluminosilicato de metal alcalino, más preferiblemente un aluminosilicato sódico. Este está típicamente presente en una proporción menor del 15% en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:



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

- 45 Como alternativa, o adicionalmente a los coadyuvantes de aluminosilicato, pueden usarse coadyuvantes de fosfato. En esta técnica, el término "fosfato" abarca especies difosfato, trifosfato, y especies fosfonato. Otras formas de co-

adyuvantes incluyen silicatos, tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos en capas (por ejemplo, SKS-6 de Hoechst).

5 Preferiblemente, la formulación detergente de lavado de ropa es una formulación detergente de lavado de ropa de estructura sin fosfato, es decir, contienen menos de 1% en peso de fosfato. Preferiblemente, la formulación detergente de lavado de ropa está estructurada con carbonato.

Agente fluorescente

10 La composición comprende, preferiblemente, un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes son bien conocidos y muchos de dichos agentes fluorescentes se encuentran comercialmente disponibles. Usualmente, estos agentes fluorescentes se suministran y usan en la forma de sus sales de metal alcalino, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total del agente o agentes fluorescentes usada en la composición es generalmente de desde 0,005 hasta 2% en peso, más preferiblemente 0,01 a 0,1% en peso. Las clases preferidas de fluorescedor son: compuestos di-estiril bifenilo, por ejemplo Tinopal (Marca Comercial) CBS-X, compuesto de ácido di-amino estilbena di-sulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (Marca Comercial) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo BlankophorSN. Los fluorescedores preferidos son: 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol sódico, 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.

20 Se prefiere que la solución acuosa usada en el procedimiento tenga presente un fluorescedor. Cuando está presente un fluorescedor en la solución acuosa usada en el procedimiento, este está preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,0001 g/l hasta 0,1 g/l, preferiblemente de 0,001 a 0,02 g/l.

Perfume

25 Preferiblemente, la composición comprende un perfume. El perfume está preferiblemente dentro del intervalo de desde 0,001 hasta 3% en peso, lo más preferiblemente 0,1 a 1% en peso. Muchos ejemplos adecuados de perfumes se proporcionan en la CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, publicada por CTFA Publications y la OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition, publicada por Schnell Publishing Co.

Es común que estén presentes una pluralidad de componentes de perfumes en una formulación. En las composiciones de la presente invención, se contempla que existirán cuatro o más, preferiblemente cinco o más, más preferiblemente seis o más o incluso siete o más componentes de perfumes diferentes.

30 En las mezclas de perfumes preferiblemente el 15 al 25% en peso son notas dominantes. Las notas dominantes están definidas por Poucher (Journal of the Society of Cosmetics Chemists, vol. 6, (no. 2), pág. 80, (1955)). Las notas dominantes preferidas están seleccionadas entre aceites cítricos, linalool, acetato de linalilo, lavanda, dihidromirceol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

El perfume y la nota dominante pueden usarse para colaborar al beneficio de la blancura de la invención.

35 Se prefiere que la composición de tratamiento de lavado de ropa no contenga un blanqueante de peróxigeno, por ejemplo, percarbonato sódico, perborato sódico, y perácido.

Polímeros

40 La composición puede comprender uno o más polímeros. Los ejemplos son carboximetilcelulosa, poli(etileno glicol), poli(vinil alcohol), policarboxilatos tales como poliacrilatos, copolímeros de ácido maléico/acrílico y copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

Los polímeros presentes para prevenir la deposición de colorantes, por ejemplo poli(vinil pirrolidona), poli(vinilpiridina-N-óxido), y poli(vinilimidazol), están preferiblemente ausentes de la formulación.

Enzimas

45 En una composición de la invención y cuando se lleva a la práctica un procedimiento de la invención, están preferentemente presentes una o más enzimas.

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

Se contempla especialmente enzimas que incluyan proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidadas/oxidadas, pectato liasas, y mannanasas, o mezclas de las mismas.

50 Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes de proteínas genéticamente manipuladas o químicamente modificadas. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas procedentes de *Humicola* (sinónimo de *Thermomyces*), por ejemplo, de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*), tal como se describe en las Pa-

tentes EP 258 068 y EP 305 216 o procedentes de *H. insolens*, tal como se describe en la Patente WO 96/13580, una lipasa de *Pseudomonas*, por ejemplo, procedente de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (Patente EP 218 272), *P. cepacia* (Patente EP 331 376), *P. stutzeri* (Patente GB 1.372.034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas sp. cepa* SD 705 (Patentes WO 95/06720 y WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (Patente WO 96/12012), una lipasa de *Bacillus*, por ejemplo procedente de *B. subtilis* (Dartois y otros, *Biochemica et Biophysica Acta*, vol. 1131, págs. 253-360, (1993)), *B. stearothermophilus* (Patente JP 64/744992) o *B. pumilus* (Patente WO 91/16422).

Otros ejemplos son variantes de lipasas tales como las descritas en las Patentes 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 95/04079, WO 97/07202 y WO 00/60063.

10 Las enzimas de lipasa comercialmente disponibles preferidas incluyen LipolasaTM y LipolasaTM Ultra, LipexTM (Novozymes A/S).

El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en la presencia de fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Tal como se usa en la presente invención, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad frente a los fosfolípidos. Los fosfolípidos, tal como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en unas posiciones 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. Pueden distinguirse varios tipos de actividad fosfolipasa, incluyendo fosfolipasas A₁ y A₂ que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso remanente en lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacil glicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

La enzima y el colorante matizante pueden mostrar cierta interacción y deberían seleccionarse de manera tal que esta interacción no sea negativa. Algunas interacciones negativas pueden evitarse mediante encapsulación de una u otra enzima o del colorante matizante y/o otra segregación dentro del producto.

25 Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. El origen microbiano es el preferido. Se incluyen los mutantes de proteína manipulada genéticamente o químicamente modificada. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metalo proteasa, preferiblemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa de tipo tripsina. Las enzimas proteasa comercialmente disponibles preferidas incluyen AlcalaseTM, SevinateTM, PrimaseTM, DuralaseTM, DyrzymTM, EsperaseTM, EverlaseTM, PolarzymeTM, y KannaseTM (Novozymes A/S), MaxataseTM, MaxacalTM, MaxapemTM, ProperaseTM, PurafectTM, Purafect OXPTM, FN2TM, y FN3TM (Genencor International Inc.).

El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en la 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, o fúngico o de levadura.

35 Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes de proteína manipulada genéticamente o químicamente modificada. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas a partir de *Bacillus*, por ejemplo, una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita en mayor detalle en la Patente GB 1.296.839, o las cepas *Bacillus sp.* divulgadas en la Patente WO 95/026397 o WO 00/060060. Las amilasas comercialmente disponibles son DuramylTM, TermamylTM, Termamyl UltraTM, NatalaseTM, StainzymeTM, FungamylTM, y BANTM (Novozymes A/S), RapidaseTM, y PurastarTM (de Genencor International Inc.).

40 Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes de proteína manipulada genéticamente o químicamente modificada. Las celulasas adecuadas incluyen celulasas procedentes del género *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, por ejemplo, las celulasas fúngicas producidas a partir de *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila*, y *Fusarium oxysporum* divulgadas en las Patentes EE.UU. 4.435.307, EE.UU. 5.648.263, EE.UU. 5.691.178, EE.UU. 5.776.757, WO 89/09259, WO 96/029397, y WO 98/012307. Las celulasas comercialmente disponibles incluyen CelluzymeTM, CarezymeTM, EndolaseTM, RenozymeTM (Novozymes A/S), ClazinasaseTM, y Puradax HATM (Genencor International Inc.) y KAC-500(B)TM (Kao Corporation).

50 Las peroxidasas/oxidasas adecuadas incluyen las de origen de plantas, bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes de proteína manipulada genéticamente o químicamente modificada. Los ejemplos de peroxidasas útiles incluyen peroxidasas procedentes de *Coprinus*, por ejemplo, procedentes de *C. cinereus* y variantes de las mismas, tales como las descritas en las Patentes WO 93/24618, WO 95/10602, y WO 98/15257. Las peroxidasas comercialmente disponibles incluyen GuardzymeTM y NovozymTM 51004 (Novozyme A/S).

Estabilizadores de enzimas

55 Cualquier enzima presente en la composición puede estabilizarse usando agentes de estabilización convencionales, por ejemplo, un poliol tal como propileno glicol o glicerol, un azúcar o azúcar alcohol, ácido láctico, ácido bórico, o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster de borato aromático, un derivado de ácido fenil borónico tal como

ácido 4-formilfenil borónico, y las composiciones pueden formularse tal como se describe, por ejemplo, en las Patentes WO 92/19709 y WO 92/19708.

Los artículos indefinidos “un” o “uno” y su artículo definido correspondiente “el” tal como se usan en la presente invención, significan al menos uno, o uno o más, salvo que se especifique lo contrario.

5 Parte experimental

Ejemplo 1: Síntesis

Se mezclaron conjuntamente 0,5 g de hidroxietilcelulosa, 0,5 g de Na₂CO₃ y 0,05 g de colorante reactivo en 100 ml de agua desmineralizada y se calentó a 60°C durante 5 horas. A continuación, el producto de reacción se dializó frente a agua (COMW = 1200) durante 72 horas. A continuación, el agua se eliminó mediante evaporación rotatoria. El polímero resultante se secó en vacío.

Se usó la mezcla siguiente de colorantes:

Polímero 1	0,050 g de Azul reactivo 4 (RB4)
Polímero 2	0,050 g de Rojo reactivo 2 (RR2)
Polímero 3	0,040 g de RB4 y 0,010 g de RR2
15 Polímero 4	0,035 g de RB4 y 0,015 g de RR2
Polímero 5	0,030 g de RB4 y 0,020 g de RR2

Ejemplo 2: Rendimiento del lavado

Se lavaron géneros tejidos de algodón, poliéster y nilón-elastane en una solución de lavado acuosa (agua desmineralizada) conteniendo 1 g/l de benceno sulfonato de alquilo lineal, 1 g/l de carbonato sódico y 1 g/l de cloruro sódico a una relación de licor a ropa de 30:1. La solución de lavado matizante se agregó a los polímeros del Ejemplo 1 de manera tal que la solución de lavado contenía 5 ppm de polímero. Después de 30 minutos de agitación, las ropas se retiraron, se aclararon y se secaron. A continuación, los lavados se repitieron hasta que se realizaron 4 ciclos de lavado. Después del 2º y 4º lavado, se midieron los espectros de reflectancia de las ropas sobre un reflectómetro y el color se expresó como valores CIE L* a* b*.

25 La deposición de colorante únicamente se encontró sobre el tejido de algodón. Los ángulos de matiz observado sobre la ropa de algodón fueron 234, 334, 265, 287 y 307 para el Polímero 1, Polímero 2, Polímero 3, Polímero 4 y Polímero 5, respectivamente. Los polímeros tanto con RB4 como con RR2 dieron matiz azul a violeta verdadero óptimo.

El mateado de la ropa de algodón se expresó como el color total depositado sobre la ropa dado por el valor ΔE :

$$30 \quad \Delta E = [(L_c - L_d)^2 + (a_c - a_d)^2 + (b_c - b_d)^2]^{0,5}$$

en donde L_c , a_c y b_c son los valores CIE L a b de las ropas de control lavadas sin colorante

y L_d , a_d y b_d son los valores CIE L a b de las ropas de control lavadas con colorante.

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

$$\Delta b = b_c - b_d.$$

35 Para cada colorante, se midió en efecto de blanqueamiento frente al mateado de la ropa, usando la relación $\Delta b/\Delta E$; un valor superior representa mayor blancura con menos mateado.

Los resultados están dados en la tabla a continuación y representan los valores promedio procedentes del 2º y 4º lavado.

40 Los valores calculados para los polímeros que contienen 2 colorantes se obtuvieron mediante interpolación lineal del valor experimental para los polímeros con un único colorante, tal como

$$\text{Calculado} = 0,72f_b + 0,39f_r.$$

En donde f_b es la fracción en peso de RB4 y f_r es la fracción en peso de RR2.

ES 2 532 473 T3

	$\Delta b/\Delta E$	
	Experimental	Calculada*
Polímero 1	0,72	0,72
Polímero 2	0,39	0,39
Polímero 3	0,79	0,85
Polímero 4	0,72	0,62
Polímero 5	0,66	0,59
*comparativa		

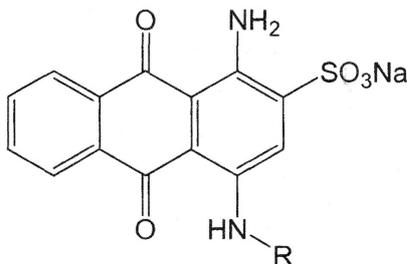
La mezcla de RB4 y RR2 proporciona mucho menos mateado del esperado, tal como se muestra mediante los valores $\Delta b/\Delta E$ experimentales mayores que los valores calculados.

REIVINDICACIONES

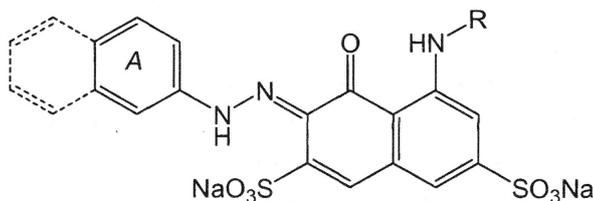
1. Una composición de tratamiento de lavado de ropa que comprende:

- (i) desde 2 hasta 70% en peso de un tensioactivo; y
 (ii) desde 0,0001 hasta 2,0% en peso de un carbohidrato polimérico unido covalentemente a un colorante de antraquinona azul reactivo de la forma siguiente:

5



en la que R es un grupo orgánico que contiene un grupo reactivo, y covalentemente unido a un colorante mono-azo rojo reactivo de la forma siguiente:



10 en la que el anillo A está no sustituido o sustituido por un grupo sulfonato o un grupo reactivo, polímero colorante azul-rojo, en el que la relación en peso del colorante azul:colorante rojo en el polímero colorante azul-rojo es desde 10:1 hasta 10:4.

2. Una composición de tratamiento de lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R está seleccionado entre: monoclorotriazinilo; diclorotriazinilo; y, vinilsulfonilo.

15 3. Una composición de tratamiento de lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el colorante de antraquinona azul reactivo está seleccionado entre 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.

4. Una composición de tratamiento de lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el anillo A es naftilo y está sustituido por dos grupos sulfonato.

20 5. Una composición de tratamiento de lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 1 ó 4, en la que R es un grupo orgánico que contiene un grupo reactivo.

6. Una composición de tratamiento de lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el grupo reactivo está seleccionado entre:

monoclorotriazinilo; diclorotriazinilo; y, vinilsulfonilo.

25 7. Una composición de tratamiento de lavado de ropa de acuerdo con la reivindicación 1, 2, 3, ó 4, en la que el colorante rojo reactivo está seleccionado entre: 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.

30 8. Una composición de tratamiento de lavado de ropa de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el carbohidrato polimérico es éter de celulosa.

9. Un procedimiento doméstico de tratamiento de un textil, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

- (i) tratamiento de un textil con una solución acuosa del polímero colorante azul-rojo tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo la solución acuosa desde 10 ppb hasta 5000 ppm, del polímero colorante azul-rojo; y, desde 0,0 g/l hasta 3 g/l de un tensioactivo; y

35

(ii) opcionalmente, aclarado y secado del textil.

10. Un procedimiento doméstico de tratamiento de un textil de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la solución acuosa comprende un fluorescedor dentro del intervalo de desde 0,0001 g/l hasta 0,1 g/l.