

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 539**

51 Int. Cl.:

C11D 3/40 (2006.01)

C11D 3/382 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2012** **E 12705256 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015** **EP 2714878**

54 Título: **Composición líquida para lavandería**

30 Prioridad:

26.05.2011 EP 11167583

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

01.09.2015

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:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 544 539 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

Composición líquida para lavandería

Campo de la técnica

5 La presente invención se refiere a formulaciones líquidas de lavandería que incorporan un polímero de lignina modificado.

Antecedentes de la invención

10 El documento WO/2010/033743 (Procter & Gamble) desvela novedosos polímeros de lignina modificado que contienen sustitución aniónica, catiónica y/o alcoxi. Además, se desvelan las nuevas composiciones de limpieza que incluyen los polímeros de lignina sustituidos novedosos. Se desvelan los procedimientos de formación de polímeros de lignina modificado y composiciones de limpieza. El Ejemplo 5 del documento WO/2010/033743 desvela un tinte sin coloración, Azul Ácido 7, con un polímero de lignina modificado; se usan tintes sin coloración simplemente para productos estéticos. Los tintes sin coloración no son sustanciales a la tela y no proporcionan beneficio tonalizador.

15 El documento WO2003/062254 (Procter & Gamble) desvela composiciones detergentes de lavandería que comprenden un material derivado de lignina seleccionado entre el grupo que consiste en fenol ligninas y fenol ligninas que comprenden un sustituyente amino.

El documento WO2010/084039 (Unilever) desvela tintes de sombreado en gránulos secados por pulverizador que contienen sulfonato de lignina para su uso en detergentes en polvo.

Los tintes tonalizadores se añaden a formulaciones de lavandería para mejorar la blancura de las telas. Los tintes tonalizadores son, preferentemente, tintes azul o violeta que son sustanciales para la tela.

20 En detergentes líquidos que contiene tintes tonalizadores, cuando se aplica el producto por contacto directo, directamente a la tela, se produce una mancha azul o violeta. Existe una necesidad de detergentes líquidos que contienen tintes tonalizadores que han reducido la tinción cuando el producto se aplica por contacto directo, directamente a la tela y que tras su uso proporcionan beneficios tonalizadores.

Sumario de la invención

25 Hemos descubierto que una formulación líquida que contiene un tinte tonalizador, tensioactivo y un polímero de lignina modificado ha reducido las propiedades de tinción por contacto directo con un tejido. La formulación de detergente líquido de lavandería que contiene un tinte tonalizador y un polímero de lignina modificado se reduce cuando se aplica directamente a la tela y deposición de tinte aceptable cuando se usa en condiciones domésticas.

En un aspecto la presente invención proporciona una composición de lavandería líquida que comprende:

30 (a) del 0,00001 al 1,0 % en peso del tinte tonalizador, preferentemente del 0,0001 al 0,1 % en peso, más preferentemente del 0,001 al 0,01 % en peso; en el que el cromóforo del tinte tonalizador se selecciona entre el grupo que comprende: mono-azo, bis-azo, trifenodioxazina, ftalocianina, naptolactama, azina y antraquinona.
 (b) del 1 al 70 % en peso de un tensioactivo;
 35 (c) del 0,1 al 30 % en peso de un polímero de lignina modificado, preferentemente del 0,4 al 11 % en peso; y,
 (d) siendo el resto de la composición diluyentes y aditivos hasta el 100 % en peso.

En otro aspecto la presente invención proporciona un procedimiento para tratar un tejido, que comprende las etapas de:

40 (i) aplicar la composición de lavandería líquida a un tejido;
 (ii) enjuagar el tejido con agua; y,
 (iii) opcionalmente secar el tejido.

Descripción detallada de la invención**Tinte tonalizador**

45 Los tintes tonalizadores se depositan sobre la tela durante la etapa de lavado o enjuague del procedimiento de lavado proporcionado un tono visible a la tela. Preferentemente el tinte tonalizador es un tinte tonalizador azul o violeta. Pueden usarse una mezcla de tintes tonalizadores y de hecho se prefieren para tratar tejidos de de fibras mixtas.

Los tintes tonalizadores se desvelan en los documentos WO2005/003274, WO2006/032327(Unilever), WO2006/032397(Unilever), WO2006/045275(Unilever), WO 2006/027086(Unilever), WOO2008/017570(Unilever), WO 2008/141880(Unilever), WO2009/132870(Unilever), WO 2009/141173 (Unilever), WO 2010/099997(Unilever), WO 2010/102861 (Unilever), WO 2010/148624(Unilever), WO2008/087497 (P&G) y WO2011/011799 (P&G).

50

La tonalización de las prendas blancas puede hacerse con cualquier color dependiendo de la preferencia del consumidor. El azul y el violeta son tonos particularmente preferidos y por consiguiente, los tintes o mezclas de tintes preferidos son aquellos que dan un tono azul o violeta a las telas blancas. Los tintes tonalizadores usados en la presente invención son preferentemente azul o violeta. En este sentido, el tinte da un color azul o violeta a una tela de color blanco con un ángulo de tono de 240 a 345, más preferentemente de 260 a 320, más preferentemente de 270 a 300. La tela de color blanco usada es tejido de algodón no mercerizado.

Más preferentemente mono-azo, bis-azo, azina y antraquinona. El tinte tonalizador no es un tinte de trifenilmetano.

Más preferentemente el tinte porta al menos un grupo sulfonato.

Muchos ejemplos de tintes tonalizantes se encuentran en las clases de tintes básicos, disolventes, ácidos, directos y dispersos.

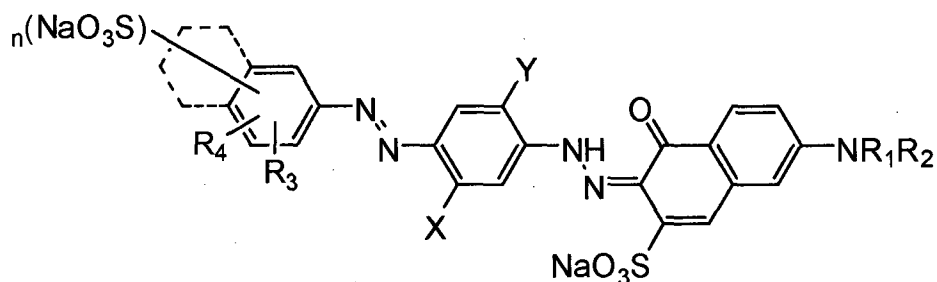
Los tintes tonalizadores preferidos se seleccionan entre tintes directos, tintes ácidos, tintes hidrófobos, tintes catiónicos y tintes reactivos.

Tintes directos

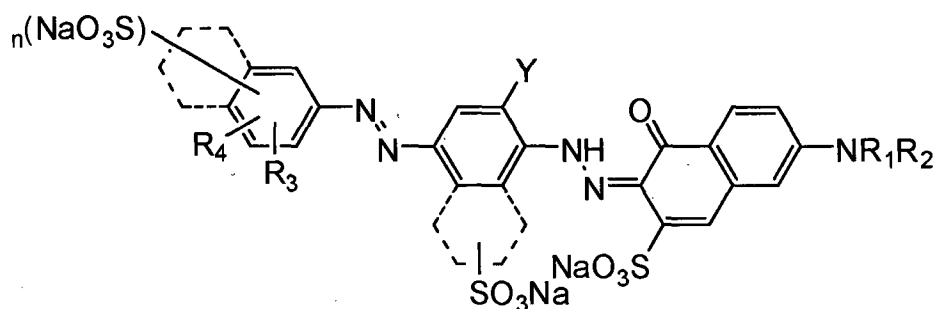
Se prefieren los tintes violeta directo y azul directo.

Preferentemente el tinte es un tinte un *bis*-azo.

Más preferentemente, el tinte directo es un violeta directo de las siguientes estructuras:



o



20 en las que:

el anillo que porta R_3 y R_4 puede ser independientemente naftilo o fenilo como se muestra;

R_1 se selecciona entre: hidrógeno y alquilo C1-C4, preferentemente hidrógeno;

R_2 se selecciona entre: hidrógeno, alquilo C1-C4, fenilo sustituido o sin sustituir y naftilo sustituido o sin sustituir, preferentemente fenilo;

25 R_3 y R_4 se seleccionan independientemente entre: hidrógeno y alquilo C1-C4, preferentemente hidrógeno o metilo;

X e Y se seleccionan independientemente entre: hidrógeno, alquilo C1-C4 y alcoxi C1-C4; preferentemente el tinte tiene X= metilo; e Y = metoxi y n es 0, 1 o 2, preferentemente 1 o 2.

Los tintes preferidos son violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 26, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 41, violeta directo 51 y violeta directo 99. Pueden usarse tintes que contienen cobre bis-azo, tal como, violeta directo 66.

No se prefieren los tintes basados en benzideno.

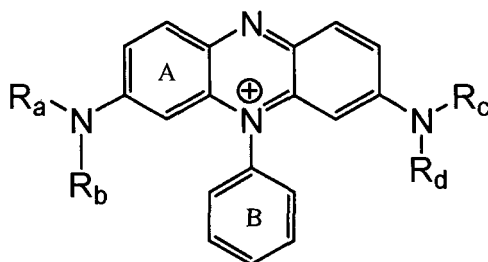
Preferentemente el tinte directo está presente del 0,00001 % en peso al 0,0010 % en peso de la formulación.

En otra realización el tinte directo puede unirse covalentemente al fotoblanqueador, por ejemplo como se describe en los documentos WO2006/024612 y WO2010/099997.

Tintes ácidos

- 5 Los tintes ácidos sustanciales de algodón dan beneficios a las prendas de vestir que contienen algodón. Los tintes preferidos y mezclas de tintes son azul y violeta. Son tintes ácidos preferidos:

(i) tintes de azina, en el que el tinte de la siguiente estructura central:



- 10 en la que R_a , R_b , R_c y R_d se seleccionan entre: H, una cadena alquilo C1 a C7 ramificado o lineal, bencilo a fenilo, y un naftilo;
 el tinte está sustituido con al menos un grupo SO_3^- o $-\text{COO}^-$;
 el anillo B no sostiene un grupo cargado negativamente o una sal del mismo;
 y el anillo A puede sustituirse además para formar un naftilo;
 15 el tinte está opcionalmente sustituido con grupos seleccionados entre: amina, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I, F y NO_2 .

Son tintes de azina preferidos: azul ácido 98, violeta ácido 50 y azul ácido blue 59, más preferentemente violeta ácido 50.

Otros tintes ácidos no azínicos son violeta ácido 17, negro ácido 1 y azul ácido 29.

Preferentemente el tinte ácido está presente del 0,0005 % en peso al 0,01 % en peso de la formulación.

20 Tintes hidrófobos

- La composición puede comprimir uno o más tintes hidrófobos seleccionados entre benzodifuranos, metina, trifenilmetanos, naptalimidias, pirazol, naptoquinona, antraquinona y cromóforos de tintes mono-azo o di-azo. Los tintes hidrófobos son tintes que no contienen ningún grupo solubilizante cargado de agua. Los tintes hidrófobos pueden seleccionarse entre los grupos de tintes dispersos y disolventes. Se prefieren los tintes de antraquinona y mono-azo azul y violeta. Los tintes preferidos incluyen violeta disolvente 13, violeta disperso 27 violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63 y violeta disperso 77.

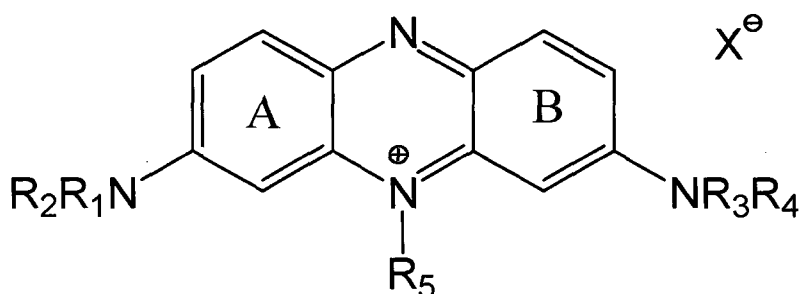
El tinte hidrófobo puede ser un tinte alcoxilado, preferentemente un tinte de tiofeno mono-azo alcoxilado.

Preferentemente el tinte hidrófobo está presente del 0,0001 % en peso al 0,01 % de la formulación.

Tintes catiónicos

- 30 Los tintes catiónicos portan una carga catiónica. Se prefieren los tintes catiónicos mono-azo, de fenazina, trifenilmetano y antraquinona. Son más preferidos los tintes catiónicos mono-azo y de fenazina. Para evitar la hidrólisis de tintes mono-azo y antraquinona preferentemente la carga catiónica está presente como una amina cuaternaria en una cadena colgante. Los tintes pueden alcoxilarse y los tintes mono-azo pueden adicionalmente portar grupos de carga aniónica, preferentemente también en cadenas colgantes. Los tintes mono-azo que contienen un anillo heterocíclico son particularmente preferidos, tales como tiofenos.

Los tintes de fenazina catiónicos preferidos son de la forma:



en la que X- es un anión negativo;

no más de tres de los grupos R1, R2, R3 y R4 son H y se seleccionan independientemente entre: una cadena de poliéter, bencilo, fenilo, bencilo sustituido con amina, fenilo sustituido con alquilo, COCH₃, H, a cadena alquilo lineal o ramificada; una cadena alquilo lineal o ramificada que está sustituida con uno o más grupos seleccionados entre: grupos éster; Cl; F; CN; OH; CH₃O-; C₂H₅O-; y, fenilo; R₅ se selecciona entre el grupo que consiste en: alquilo C1 a C10 ramificado o lineal; un grupo alquilo C1 a C10 ramificado o lineal sustituido con un grupo fenilo; y, un grupo aromático; uno o más de los anillos A o B pueden sustituirse adicionalmente para formar un anillo de naftilo; y, el tinte no está enlazado covalentemente a un sustituyente cargado negativamente.

10 Tintes reactivos

Los tintes reactivos son tintes que contienen un grupo orgánico capaz de reaccionar con un grupo C-OH, C-NH₂ o C-NH-C alifático para formar un enlace covalente. Se depositan sobre algodón.

Preferentemente el grupo reactivo se hidroliza o se hace reaccionar el grupo reactivo de los tintes con una especie orgánica, tal como un polímero, a fin de unir el tinte a esta especie. Los tintes pueden seleccionarse a partir de los tintes azul reactivo y violeta reactivo enumerados en el Índice Internacional del Color (Colour Index International). Los ejemplos de polímeros adecuados son polisacáridos, poliaminas y polialcoholes.

Los ejemplos preferidos incluyen azul reactivo 19, azul reactivo 163, azul reactivo 182 y azul reactivo 171, azul reactivo 96.

También se prefieren los tintes unidos a los polímeros como agentes tonalizadores.

20 Polímero de lignina modificado

La lignina es un componente de todas las plantas vasculares, encontrada mayormente entre estructuras celulares pero también dentro de las células y en las paredes celulares.

Un polímero de lignina modificado es una lignina que se ha sometido a una reacción química para unir covalentemente restos químicos a la lignina. Los restos químicos unidos están normalmente sustituidos aleatoriamente.

Los polímeros de lignina modificados preferidos son ligninas que se han sustituido con grupos aniónicos, catiónicos o alcoxi, o mezclas de los mismos. Preferentemente la sustitución se produce en la porción alifática de la lignina y es al azar. Un grupo aniónico preferido es un sulfonato. Un grupo catiónico preferido es una amina cuaternaria. Los grupos alcoxi preferidos son cadenas de óxido de polialquilo que tienen unidades de repetición de restos alcoxi en el intervalo de 5 a 30, más preferentemente etoxi. Preferentemente el sulfonato de lignina modificado está sustituido con grupos aniónicos o alcoxi. Los polímeros de lignina modificados se desvelan en el documento WO/2010/033743. Más preferentemente el polímero de lignina modificado es un sulfonato de lignina (lignosulfonato). El sulfonato de lignina puede obtenerse por el proceso de Howard.

Un ejemplo de sulfonato de lignina puede obtenerse de una variedad de fuentes que incluyen maderas duras, maderas blandas y el reciclado de corrientes de efluentes. El sulfonato de lignina puede utilizarse en formas brutas o puras, por ejemplo, en una condición "tal cual" o totalmente líquida, o en una forma de sulfonato de lignina purificado del que o en el que los azúcares u otros constituyentes sacáridos se han retirado o destruido, o del que o en el que los constituyentes inorgánicos han sido parcial o totalmente eliminados. El sulfonato de lignina puede utilizarse en formas salinas que incluyen sulfonato de lignina cálcico, sulfonato de lignina sódico, sulfonato de lignina de amonio, sulfonato de lignina potásico, sulfonato de lignina magnésico y mezclas o combinaciones de los mismos.

El sulfonato de lignina tiene preferentemente un peso molecular promedio ponderal de entre 2000 a 100000. Su unidad estructural básica es fenilpropano. El grado de sulfonación es preferentemente, de 0,3 a 1,0 grupo sulfato por unidad de fenilpropano.

El sulfonato de lignina está disponible de un número de proveedores que incluyen Borregaard LignoTech, Georgia-Pacific Corporation, Lenzing AG y Tembec Inc. Los sulfonatos de lignina se desvelan en Lauten, R. A., Myrvold, B.

O. y Gundersen, S. A. (2010) New Developments in the Commercial Utilization of Lignosulfonatos, en Surfactants from Renewable Resources (editores M. Kjellin y I. Johansson), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.

Tensioactivo

5 La composición comprende entre el 1 al 70 % en peso de un tensioactivo, más preferentemente entre el 10 al 30 % en peso. El tensioactivo actúa como un detergente. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema tensioactivo pueden elegirse 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, 2ª Ed., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente los tensioactivos usados están saturados.

15 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 sólo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil fenol C₆ a C₂₂-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, alifáticos C₈ a C₁₈ con óxido de etileno, generalmente 5 a 40 EO.

20 Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son normalmente sales de metales alcalinos hidrosolubles de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, el término alquilo se usa para incluir la porción alquilo de radicales acilo superior. Los ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil sulfatos sódico y potásico, especialmente los obtenidos sulfatando los alcoholes C₈ a C₁₈ superiores, producidos por ejemplo, a partir de aceite de sebo o coco, sulfonatos de alquilbenceno C₉ a C₂₀ sódico o potásico, particularmente sulfonatos de alquilbenceno C₁₀ a C₁₅ lineal secundario sódico/benceno sulfonatos; y alquilgliceril éter sulfato sódico, especialmente los éteres de los alcoholes superiores obtenidos a partir de aceite de sebo o coco y alcoholes sintéticos obtenidos a partir de petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son sulfonatos de alquilbenceno C₁₁ a C₁₅ sódico y sulfatos de alquilo C₁₂ a C₁₈ sódico. También se aplican tensioactivos, tales como los descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia a la precipitación por sales, los tensioactivos alquilpoliglicósido descritos en el documento EP-A-070 074 y los alquilmonoglicósidos.

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

35 El detergente no iónico se presenta preferentemente en cantidades superiores del 10%, por ejemplo 25 al 90 % en peso del sistema tensioactivo. Los tensioactivos aniónicos pueden presentarse por ejemplo, en cantidades en el intervalo de aproximadamente 5% a aproximadamente 40 % en peso del sistema tensioactivo.

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

40 Para facilitar el uso, la formulación se empaqueta en paquetes de un tamaño de 0,5 a 5 kg. Para reducir el ingreso de la humedad, la formulación se empaqueta preferentemente en paquetes de cartón laminado o bolsas de plástico selladas.

DILUYENTES Y ADITIVOS

45 Los diluyentes y aditivos que facilitan la composición son generalmente otros que el tinte tonalizador, tensioactivo; y el polímero modificado de lignina. Los diluyentes y aditivos pueden facilitar la fluidización de la composición y/o proporcionan volumen o funcionalidad a la formulación. Estos incluyen agua, alcohol etc. A continuación se encuentran diluyentes y aditivos pero la composición no se limita a tales.

Mejorador de la detergencia

Uno o más mejoradores de la detergencia puede presentarse adecuadamente en la composición detergente líquida de la invención.

50 Los ejemplos de mejoradores de detergencia orgánicos adecuados, cuando están presentes, incluyen los metal alcalinos, poliactatos de amonio y amonio sustituidos, carboxilatos, policarboxilatos, poliactil carboxilatos, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloximalonatos, sales del ácido etilendiamina-N,N-disuccínico, poliepoxisuccinatos, oxidiacetatos, sales del ácido trietilentetraminahexa-acético, N-alkiliminodiacetatos o dipropionatos, sales de ácidos grasos alfa sulfo, sales del ácido dipicolínico, polisacáridos oxidados, polihidroxisulfonatos y mezclas de los mismos.

Los ejemplos específicos incluyen las sales de sodio, potasio, litio, amonio y amonio sustituido del ácido etilenediamino-tetraacético, del ácido nitrilo-triacético, del ácido oxidisuccínico, del ácido melítico, de los ácidos benzenopolicarboxílicos y del ácido cítrico, monosuccinato y disuccinato de tartrato.

Agente fluorescente

- 5 La composición comprende preferentemente un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes son bien conocidos y muchos de tales agentes fluorescentes están disponibles en el mercado. Normalmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en formas de sus sales alcalinometálicas, por ejemplo, las sales sódicas. La cantidad total del agente o agentes fluorescente usados en la composición es generalmente del 0,005 al 2 % en peso, más preferentemente del 0,01 al 0,1 % en peso. Las clases de fluorescentes preferidos son:
- 10 compuestos di-estiril bifenilo, por ejemplo Tinopal (Trade Mark) CBS-X, compuestos del ácido di-amina estilbeno-disulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra and Blankophor (Trade Mark) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN. Son fluorescentes preferidos: 2(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-napto[1,2-d]triazol sódico, 4,4'-bis[[[4-anilino-6-(N metil-N-2hidroxietil)amino]1,3,5-triazin-2-il]amino]estilbeno-2-2'disulfonato disódico, 4,4'-bis[[[4-anilino-6-morfolin-1,3,5-triazin-2-il]amino]estilbeno-2-2'disulfonato disódico y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.
- 15 Se prefiere que la solución acuosa usada en el procedimiento tenga un fluorescente presente. Cuando se presenta un fluorescente en la solución acuosa usada en el procedimiento, está preferentemente en el intervalo de 0,0001 g/l a 0,1 g/l, preferentemente de 0,001 a 0,02 g/l.

Perfume

- 20 Preferentemente la composición comprende un perfume. El perfume está preferentemente en el intervalo de del 0,001 al 3 % en peso, más preferentemente del 0,1 al 1 % en peso. Muchos ejemplos de perfumes se proporcionan en la CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, publicada por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition, publicado por Schnell Publishing Co.

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

25 Son notas altas en mezclas de perfumes, preferentemente, del 15 al 25 % en peso. Se definen las notas altas por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Las notas altas preferidas se seleccionan entre aceites cítricos, linalool, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

El perfume y las notas altas pueden usarse para señalar el beneficio de blancura de la invención de la invención.

- 30 Se prefiere que la composición para el tratamiento de lavandería no contenga un blanqueador de peróxigeno, por ejemplo, percarbonato sódico, perborato sódico y perácido.

Polímeros

35 La composición puede comprender uno o más polímeros. Los ejemplos son carboximetilcelulosa, poli (etilenglicol), poli(alcohol vinílico), policarboxilatos, tales como, poliacrilatos, copolímeros de ácido maleico/acrílico y copolímeros de ácido lauril metacrilato/acrílico.

Los polímeros presentes para prevenir la deposición de tintes, por ejemplo poli(vinilpirrolidona), poli(vinilpiridina-N-óxido) y poli(vinilimidazol), están ausentes preferentemente en la formulación.

Enzimas

- 40 Una o más enzimas preferidas están presentes en una composición de la invención y cuando se lleva a cabo un procedimiento de la invención.

Preferentemente el nivel de cada enzima es del 0,0001 % en peso al 0,1 t% en peso de proteína.

Las enzimas contempladas especialmente incluyen proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidadas/oxidadas, pectato liasas y mananasas, o mezclas de los mismos.

45 Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano y fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o por ingeniería de proteínas. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo de *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 *Pseudomonas*, por ejemplo de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (documento EP 218 272), *P. cepacia* (documento EP 331 376), *P. stutzeri* (documento GB 1.372.034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. cepa SD 705 (documento WO 95/06720 y documento WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (documento WO 96/12012), una lipasa *Bacillus*, por ejemplo de *B. subtilis* (Dartois y col. (1993), Biochemica et Biophysica Acta, 1131,253-360), *B. stearothermophilus* (documento JP 64/744992) o *B. pumilus* (documento WO 91/16422).

50

Otros ejemplos son las variantes de lipasas, tales como las que se describen 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.

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

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 los fosfolípidos.

10 Los fosfolípidos, tales como, lecitina o fosfatidilcolina, que consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una posición externa (sn-1) y en una posición central (sn-2) y se esterifica con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede esterificarse a un aminoalcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de los fosfolípidos. Pueden distinguirse varios tipos de actividad fosfolipasa, que incluyen fosfolipasa A₁ y A₂ que hidroliza 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 lisofosfolípido. La fosfolipasa C y fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacil glicerol o ácido fosfatídico respectivamente.

15 La enzima y el tinte tonalizador pueden mostrar alguna interacción y deben elegirse tal que esta interacción no sea negativa. Algunas interacciones negativas pueden evitarse por encapsulación de una u otra enzima o tinte tonalizador y/u otra segregación dentro del producto.

20 Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefieren los de origen microbiano. Se incluyen mutantes modificados químicamente o por ingeniería de proteínas. La proteasa puede ser una serina proteasa o un metal proteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa similar a tripsina. Las enzimas proteasas preferidas disponibles en el mercado incluyen Alcalase™, Savinase™, Primase™, Duralase™, Dyrazym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™ y Kannase™, (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™ y FN3™ (Genencor International Inc.).

25 El procedimiento de la invención puede realizarse en presencia de cutinasa. Se clasifica en EC 3.1.1.74. La cutinasa usada de acuerdo con la invención puede ser de cualquier origen. Preferentemente las cutinasas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, fúngico o de la levadura.

30 Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o por ingeniería de proteínas. Las amilasas, 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 la cepa *Bacillus* sp. desvelada en el documento WO 95/026397 o el documento WO 00/060060. Las amilasas disponibles en el mercado son Duramil™, Termamil™, Termamil Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamil™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor International Inc.).

35 Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o por ingeniería de proteínas. Las celulasas adecuadas incluyen las celulasas del género *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, por ejemplo las celulasas fúngicas producidas de *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila*, y *Fusarium oxisporum* desvelado 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 mercado incluyen Celluzyme™, Celluclean™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.) y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

40 Las peroxidasas/oxidadas adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o por ingeniería de proteínas. Los ejemplos de peroxidasas útiles incluyen peroxidasas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus* y variantes de los mismos como las que se describen en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidasas disponibles en el mercado incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

Estabilizadores de enzimas

50 Cualquier enzima presente en la composición puede estabilizarse usando agentes de estabilización convencionales, por ejemplo, un poliol, tal como, propilenglicol o glicerol, un azúcar o un alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster de borato aromático, o un derivado del ácido fenilborónico, tal como, ácido 4-formilfenilborónico, 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 correspondiente artículo definido "el/la" como se usan en el presente documento significa que al menos una, o una o más, a menos que se especifique lo contrario.

55 Los pesos moleculares promedio se refiere a pesos moleculares medios ponderales.

Ejemplo 1

Se fabricaron las siguientes formulaciones líquidas:

	Ejemplo de referencia A	Ejemplo de referencia B	Ejemplo 1
LAS	4,9	4,9	4,9
NI (7EO)	7,3	7,3	7,3
SLES (3EO)	2,4	2,4	2,4
Violeta ácido 50	0	0,0036	0,0036
Sulfonato de lignina	0	0	0,5
agua	resto	resto	resto

LAS es sulfonato de alquilbenceno C₁₁ a C₁₅ de sodio.

5 NI (7EO) es R-(OCH₂CH₂)_nOH, en la que R es una cadena alquilo de C12 a C15, y n es 7. SLES (3EO) es lauril éter sulfato sódico con 3 grupos etoxi.

El sulfonato de lignina usado fue Ultrazina NA (por ejemplo de Borregaard LignoTech)

Todos los valores son en % en peso.

10 Se puso 1 ml del detergente líquido en una pieza de tejido de algodón y se dejó durante 30 minutos. Después, se enjuagó la tela bajo un grifo de agua fría desmineralizada durante diez segundos y se secó. El color residual del detergente en la tela se midió usando un reflectómetro y se expresó como los valores CIE L*a*b*.

La tinción se expresó como el valor Δb que es la diferencia en la tinción con y sin tinte tonalizador.

$$\Delta b = b(\text{ejemplo de referencia A}) - b(\text{líquido con tinte}).$$

Los resultados se dan a continuación:

	Ejemplo de referencia B	Ejemplo 1
Δb	4,9	4,1

15

La formulación de lavandería líquida del Ejemplo 1 que contiene el sulfonato de lignina dio un 16% menos de tinción de tela por contacto ordenada en comparación con la formulación de Referencia B, como se muestra por el valor más pequeño Δb.

Ejemplo 2

20 Se fabricaron las siguientes formulaciones líquidas:

	Ejemplo de referencia C	Ejemplo 2
LAS	4,9	4,9
NI (7EO)	7,3	7,3
SLES (3EO)	2,4	2,4
Violeta directo 9	0,0004	0,0004
Sulfonato de lignina	0	0,5
agua	resto	resto

25

Violeta directo 9 es el producto de tinte líquido Pergasol Violet (por ejemplo de BASF). Todos los valores son en % en peso. Se puso 1 ml del detergente líquido en una pieza de tejido de algodón y se dejó durante 30 minutos. Después, se enjuago la tela bajo un grifo de agua fría desmineralizada durante diez segundos y se secó. Se obtuvieron los valores Δb siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1.

ES 2 544 539 T3

Los resultados se dan a continuación:

	Ejemplo de referencia C	Ejemplo 2
Δb	2,9	0,9

5 La formulación de lavandería líquida del Ejemplo 2 que contiene el sulfonato de lignina dio un 69 % menos de tinción de tela por contacto ordenada en comparación con la formulación de Referencia C, como se muestra por el valor más pequeño Δb .

REIVINDICACIONES

1. Una composición de detergente líquido para lavandería que comprende:
 - (a) del 0,00001 al 0,05 % en peso de un tinte tonalizador, en el que el cromóforo del tinte tonalizador es seleccionado entre el grupo que comprende: mono-azo, bis-azo, trifenodioxazina, ftalocianina, naftolactama, azina y antraquinona;
 - (b) del 1 al 70 % en peso de un tensioactivo;
 - (c) del 0,1 al 30 % en peso de un polímero de lignina modificado; y,
 - (d) siendo el resto de la composición diluyentes y adyuvantes hasta el 100 % en peso.
2. Una composición líquida para lavandería de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero de lignina modificado es una lignina que ha sido sustituida con grupos aniónicos, catiónicos o alcoxi, o mezclas de los mismos.
3. Una composición líquida para lavandería de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el polímero de lignina modificado es una lignina que ha sido sustituida en la porción alifática de la lignina.
4. Una composición líquida para lavandería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de lignina modificado es una lignina que ha sido sustituida en la porción alifática de la lignina con uno o más grupos aniónicos.
5. Una composición líquida para lavandería de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el polímero de lignina modificado es un sulfonato de lignina.
6. Una composición líquida para lavandería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polímero de lignina modificado es una lignina que ha sido sustituida en la porción alifática de la lignina con uno o más grupos catiónicos.
7. Una composición líquida para lavandería de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el polímero de lignina modificado es una lignina que ha sido sustituida en la porción alifática con una o más aminas cuaternarias.
8. Una composición líquida para lavandería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polímero de lignina modificado es una lignina que ha sido sustituida en la porción alifática con uno o más grupos alcoxi.
9. Una composición líquida para lavandería de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el polímero de lignina modificado es una lignina que ha sido sustituida en la porción alifática de la lignina con una o más cadenas de óxido de polialquileno que tiene unidades de repetición de restos alcoxi en el intervalo de 5 a 30.
10. Una composición líquida para lavandería de acuerdo con la reivindicación 9, en la que las unidades de repetición son restos etoxi.
11. Una composición líquida para lavandería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los tintes tonalizadores son seleccionados entre tintes directos, tintes ácidos, tintes hidrófobos, tintes catiónicos y tintes reactivos.
12. Una composición líquida para lavandería de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el cromóforo del tinte tonalizador es seleccionado entre el grupo que comprende: mono-azo; bis-azo; azina; y antraquinona.
13. Un procedimiento de tratamiento de un tejido, que comprende las etapas de:
 - (i) aplicar la composición líquida para lavandería a un tejido como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12;
 - (ii) aclarar el tejido con agua; y,
 - (iii) opcionalmente secar el tejido.