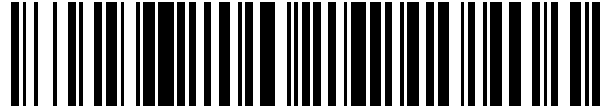


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 003**

51 Int. Cl.:

C11D 3/40 (2006.01)

C11D 3/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2010 E 10713195 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2427540**

54 Título: **Composición de sombreado**

30 Prioridad:

05.05.2009 EP 09159452

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

02.03.2016

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 2 562 003 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 de sombreado

Campo de la invención

La presente invención se refiere al suministro de colorantes a tejidos.

5 **Antecedentes de la invención**

Numerosas prendas de color blanco se desarrollan a partir de algodón puro o mezclas de poliéster y algodón. Las mezclas de poliéster y algodón contienen por lo general más de un 60 % de poliéster. Para mejorar la blancura se pueden incluir colorantes de sombreado en los productos de lavado doméstico que se depositan sobre los tejidos para contrarrestar la formación de los colores amarillo y gris en el tejido. El documento de Patente WO 2008/017570 (Unilever) desvela el uso de colorantes de azina ácidos como agentes de sombreado para productos de lavado doméstico. Los colorantes de azina ácidos portan sustituyentes con carga negativa que hacen aniónica la carga neta del colorante. Los colorantes de azina ácidos se depositan sobre el algodón pero no se acumulan tras múltiples lavados, evitando el sobreazulado. Los colorantes de azina ácidos se depositan muy poco en prendas mixtas de poliéster-algodón y no proporcionan ninguna deposición en las prendas de poliéster. Se cree que la baja deposición sobre polialgodón se debe al bajo contenido de algodón de estas prendas. Se requiere un sistema de sombreado que proporcione una buena deposición sobre polialgodón, sin una deposición inaceptablemente elevada en prendas de algodón en el mismo lavado.

El documento de Patente de Estados Unidos nº 6.616.708, de Kao, desvela el uso de colorantes de azina catiónicos en composiciones de tinte capilar.

20 El documento de Patente WO 2007/039042 desvela Violeta Básico 5 y Violeta Básico 6 para su uso en composiciones detergentes de ropa sucia.

Sumario de la invención

Los colorantes de azina catiónicos seleccionados tienen una elevada sustentividad frente al polialgodón mientras que se depositan bien sobre algodón y son relativamente estables en medio alcalino y eficaces en peso.

25 Los colorantes de azina catiónicos que se describen en el presente documento tienen la ventaja adicional de ser sustentivos frente a prendas de poliéster puro.

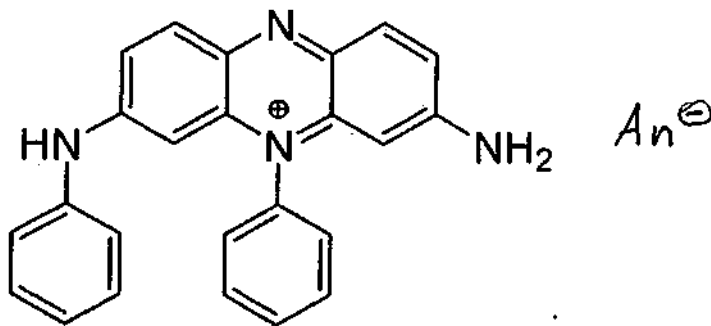
Los colorantes de azina catiónicos que se describen en el presente documento también tienen la ventaja de proporcionar una buena mejora de blancura del tejido con poco deslustrado del tejido.

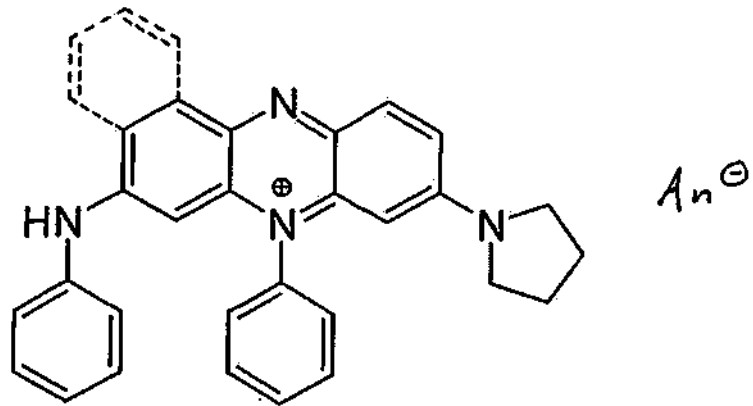
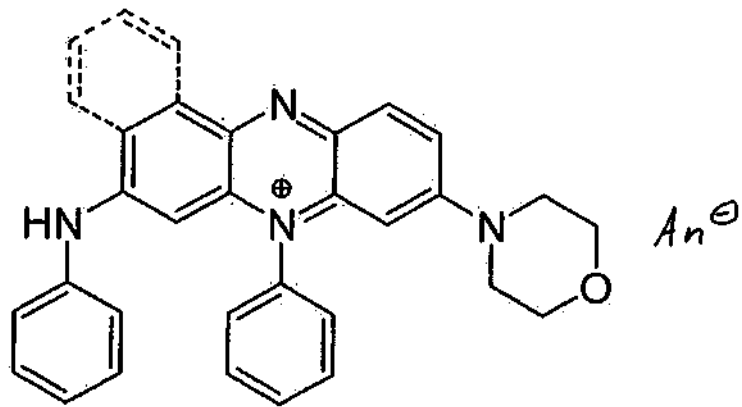
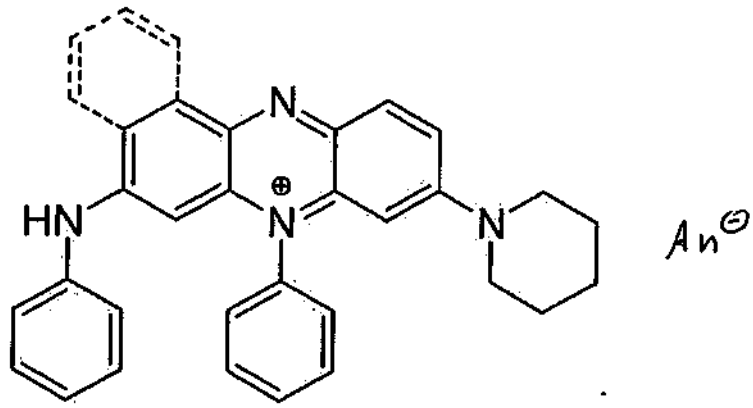
30 Los colorantes de azina catiónicos que se describen en el presente documento tienen la ventaja adicional de no mostrar ningún comportamiento de acumulación en una diversidad de tejidos.

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

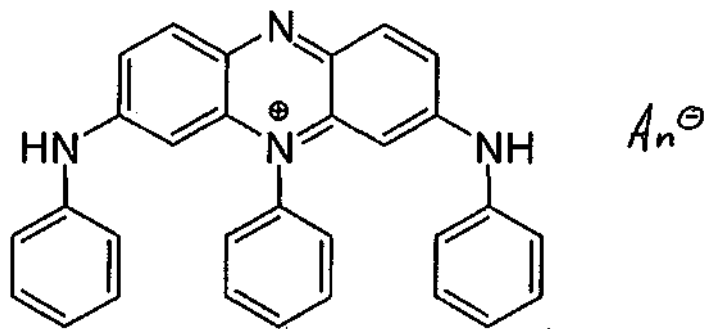
(i) de un 2 a un 70 % en peso de un tensioactivo; y

35 (ii) de un 0,0001 a un 0,1 % en peso de un colorante de azina catiónico de color azul o violeta que no se une covalentemente a un sustituyente con carga negativa, y el colorante de azina catiónico se selecciona entre las siguientes estructuras sustituidas y sin sustituir:





y



en las que An^- es un anión negativo; y

entre las que el anillo de trazo discontinuo puede estar presente o ausente.

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

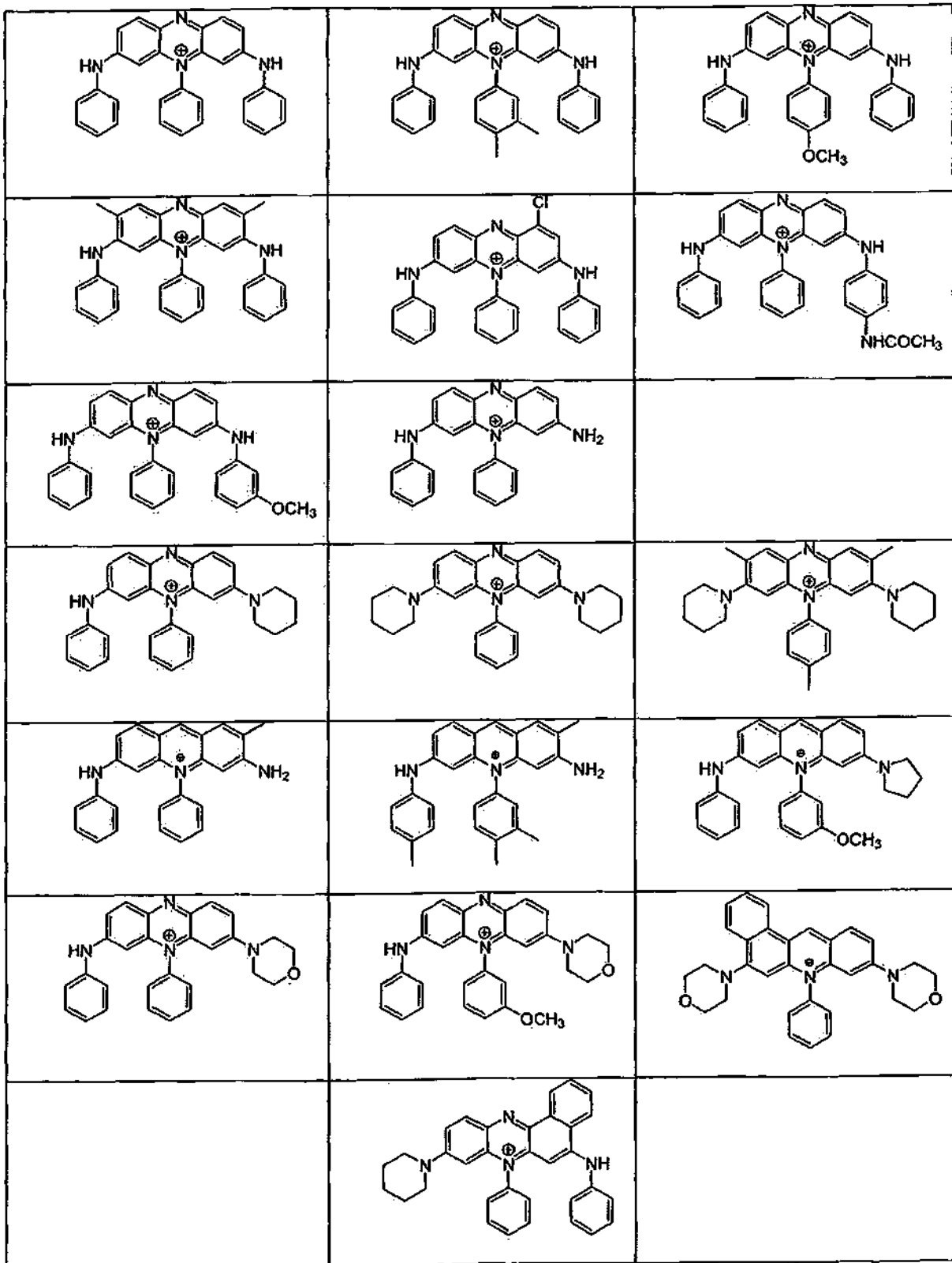
- 5 (i) tratar un tejido con una solución acuosa del colorante de azina, comprendiendo la solución acuosa de 1 ppb a 1 ppm del colorante de azina; y de 0,0 g/l a 3 g/l de un tensioactivo; y,
- (ii) opcionalmente aclarar y secar el tejido.

Descripción detallada de la invención

- 10 La naturaleza de An^- no es un aspecto esencial de la invención y puede variar ampliamente. X^- puede ser un anión tal como $RCOO^-$, BPh_4^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , o I^- , siendo R hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido. Preferentemente X^- se selecciona entre: $CH_3SO_3^-$, $CH_3CO_2^-$, BF_4^- , Cl^- , F^- , Br^- , e I^- .

Es preferente que el colorante de azina esté opcionalmente sustituido con grupos orgánicos sin carga que tengan un peso molecular total de menos de 400. Los grupos orgánicos sin carga preferentes se seleccionan entre: $NHCOCH_3$, CH_3 , C_2H_5 , CH_3O , C_2H_5O , amina, Cl , F , Br , I , NO_2 , CH_3SO_2 , y CN .

- 15 Estructuras preferentes a modo de ejemplo:



OTROS COLORANTES

En una realización preferente de la invención, pueden estar presentes otros colorantes de sombreado que se acumulan a lo largo de múltiples lavados, contrarrestando de ese modo el efecto de coloración amarilla y gris a largo plazo. Se seleccionan preferentemente entre pigmentos de color azul y violeta tales como pigmento violeta 23, disolventes y colorantes dispersos tales como violeta disolvente 13, violeta disperso 28, colorantes diazoicos directos

tales como violeta directo 9, 35, 51 y 99, y colorantes directos de trifenodioxazina tales como violeta directo 54.

5 Es incluso más preferente la presencia de colorantes de azina ácidos como se describen en el documento de Patente WO 2008/017570; el nivel de los colorantes de azina ácidos debería estar en el intervalo de un 0,0001 a un 0,1 % en peso. Los colorantes de azina ácidos proporcionan beneficios principalmente a las prendas de algodón puro y los colorantes de azina catiónicos a las prendas de polialgodón. Los colorantes de azina ácidos preferentes son violeta ácido 50, azul ácido 59 y azul ácido 98. Preferentemente, se añaden a la formulación junto con el colorante de azina catiónico.

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

TENSIOACTIVO

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

15 Algunos compuestos detergentes no iónicos adecuados que se pueden usar incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquilfenoles con óxidos de alquileno, especialmente óxido de etileno, ya sea solo o con óxido de propileno. Algunos compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil C₆ a C₂₂ fenol-óxido de etileno, generalmente de 5 a 25 OE, es decir, de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes alifáticos C₈ a C₁₈ primarios o secundarios lineales o ramificados con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 OE.

20 Algunos compuestos detergentes aniónicos adecuados que se pueden usar son habitualmente sales de metales alcalinos de sulfatos y sulfonatos orgánicos solubles en agua que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la parte alquilo de los radicales acilo superiores. Algunos ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil sulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos por sulfatación de alcoholes C₈ a C₁₈, producidos, por ejemplo, a partir de sebo o aceite de coco, alquil C₉ a C₂₀ bencenosulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil secundario lineal C₁₀ a C₁₅ bencenosulfonatos de sodio; y alquil gliceril éter sulfatos de sodio, especialmente los éteres de alcoholes superiores derivados de sebo o aceite de coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferentes son alquil C₁₁ a C₁₅ bencenosulfonatos de sodio y alquil C₁₂ a C₁₈ sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos tales como los que se describen en el documento de Patente EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia a la precipitación salina, los tensioactivos de alquil poliglicósido que se describen en el documento de Patente EP-A-070 074, y alquil monoglicósidos.

25 Los sistemas de tensioactivo preferentes son mezclas de materiales activos detergentes aniónicos y no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos indicados en el documento de Patente EP-A-346 995 (Unilever). Es especialmente preferente un sistema de tensioactivo que es una mezcla de una sal de metal alcalino de sulfato de alcohol primario C₁₈ a C₁₈ junto con un etoxilato de 3 a 7 OE de alcohol primario C₁₂ a C₁₅.

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

35 En otro aspecto que también es preferente, el tensioactivo puede ser catiónico de modo que la formulación sea un acondicionador de tejido.

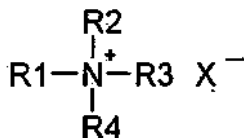
COMPUESTO CATIÓNICO

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

Lo más preferente son los compuestos de amonio cuaternario.

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

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



en la que R¹ es una cadena de alquilo o alquenoilo C₁₂ a C₂₂; R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente entre cadenas de alquilo C₁ a C₄ y X⁻ es un anión compatible. Un compuesto preferente de este tipo es el compuesto de amonio cuaternario bromuro de cetil trimetil amonio cuaternario.

- 5 Una segunda clase de materiales para su uso en la presente invención es el amonio cuaternario de la estructura anterior en la que R¹ y R² se seleccionan independientemente entre una cadena de alquilo o alquenoilo C₁₂ a C₂₂; R³ y R⁴ se seleccionan independientemente entre cadenas de alquilo C₁ a C₄ y X⁻ es un anión compatible.

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

- 10 Se desvelan otros compuestos de amonio cuaternario adecuados en el documento de Patente EP 0 239 910 (Procter & Gamble).

Es preferente que la proporción de tensioactivo catiónico con respecto a no iónico sea de 1:100 a 50:50, más preferentemente de 1:50 a 20:50.

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

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

La composición comprende opcionalmente una silicona.

- 20 Adyuvantes de detergencia o agentes de formación de complejos:

Los materiales adyuvantes de detergencia se pueden seleccionar entre 1) materiales secuestradores de calcio, 2) materiales precipitantes, 3) materiales de intercambio iónico de calcio y 4) mezclas de los mismos.

- 25 Algunos ejemplos de materiales adyuvantes de detergencia secuestradores de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos, tales como tripolifosfato sódico y secuestradores orgánicos, tales como ácido etilendiaminotetraacético.

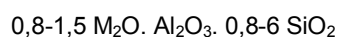
Algunos ejemplos de materiales adyuvantes de detergencia precipitantes incluyen ortofosfato sódico y carbonato sódico.

- 30 Algunos ejemplos de materiales adyuvantes de detergencia de intercambio iónico 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 de tipo P que se describe en el documento de patente EP-A-0.384.070.

- 35 La composición también puede contener un 0-65 % de un adyuvante de detergencia o agente de formación de complejos tal como ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido alquil o alquenoilsuccínico, ácido nitrilotriacético o los demás adyuvantes de detergencia mencionados posteriormente. Numerosos adyuvantes de detergencia también son agentes estabilizantes de blanqueado en virtud de su capacidad para formar complejos con iones metálicos.

Los adyuvantes de detergencia preferentes son zeolita y carbonato (carbonato que incluye bicarbonato y sesquicarbonato).

- 40 La composición puede contener como adyuvante de detergencia un aluminosilicato cristalino, preferentemente un aluminosilicato de metal alcalino, lo más preferentemente un aluminosilicato de sodio. Este está presente por lo general a un nivel de menos de un 15 % en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:



- 45 donde M es un catión monovalente, preferentemente sodio. Estos materiales que contienen cierta cantidad de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio iónico de calcio de al menos 50 mg CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferentes contienen 1,5-3,5 unidades de SiO₂ en la fórmula anterior. Se pueden preparar

fácilmente por reacción entre silicato sódico y aluminato sódico, como se describe ampliamente en la bibliografía. La proporción de tensioactivos con respecto a aluminosilicato (cuando está presente) es preferentemente mayor de 5:2, más preferentemente mayor de 3:1.

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

10 Preferentemente, la formulación detergente para ropa sucia es una formulación detergente para ropa sucia sin fosfatos, es decir, contiene menos de un 1 % en peso de fosfatos. Preferentemente, la formulación detergente para ropa sucia está compuesta por carbonatos.

AGENTE FLUORESCENTE

15 La composición comprende preferentemente un agente fluorescente (blanqueante óptico). Los agentes fluorescentes se conocen bien y muchos de tales agentes fluorescentes están disponibles en el mercado. Habitualmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total del agente o agentes fluorescentes usados en la composición es generalmente de un 0,005 a un 2 % en peso, más preferentemente de un 0,01 a un 0,1 % en peso. Las clases preferentes de agente fluorescente son: compuestos de diestiril bifenilo, por ejemplo, Tinopal (Marca Registrada) CBS-X, compuestos de ácido diamino estilbena disulfónico, por ejemplo, Tinopal DMS puro Xtra y Blankophor (Marca Registrada) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo, Blankophor SN. Los agentes fluorescentes preferentes son: 2-(4-estiril-3-sulfonil)-2H-naftol[1,2-d]triazol sódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxi)etil] 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.

25 Es preferente que la solución acuosa usada en el procedimiento tenga presente un agente fluorescente. Cuando está presente un agente 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

30 Preferentemente la composición comprende un perfume. El perfume está preferentemente en el intervalo de un 0,001 a un 3 % en peso, lo más preferentemente de un 0,1 a un 1 % en peso. Muchos ejemplos adecuados de perfumes se proporcionan en Guía de Compra Internacional de la CTFA (Asociación de Cosméticos, Productos de Tocador y Fragancias) de 1992, publicada por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory, 80ª edición anual, publicada por Schnell Publishing Co.

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

35 En las mezclas de perfume, preferentemente de un 15 a un 25 % en peso son notas altas. Las notas altas se definen por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Las notas altas preferentes se seleccionan entre aceites de cítricos, linalool, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

El perfume y la nota alta se pueden usar para recalcar el beneficio de blancura de la invención.

40 Es preferente que la composición de tratamiento de ropa sucia no contenga blanqueante peroxigenado, por ejemplo, percarbonato sódico, perborato sódico, y perácido.

POLÍMEROS

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

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

ENZIMAS

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

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

Algunas enzimas especialmente contempladas incluyen proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidasa/oxidasas, pectato liasas, y mananasa, o las mezclas de las mismas.

5 Algunas lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o por ingeniería genética de proteínas. Algunos ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo de *Thermomyces*), por ejemplo de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) como se describe en los documentos de Patente EP 258 068 y EP 305 216 o de *H. insolens* como se describe en el documento de Patente WO 96/13580, una lipasa de *Pseudomonas*, por ejemplo de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (documento de Patente EP 218 272), *P. cepacia* (documento de Patente EP 331 376), *P. stutzeri* (documento de Patente GB 1.372.034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. cepa SD 705 (documentos de Patente WO 95/06720 y WO 96/27002), 10 *P. wisconsinensis* (documento de Patente WO 96/12012), una lipasa de *Bacillus*, por ejemplo de *B. subtilis* (Dartois y col. (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360); *B. stearothermophilus* (documento de Patente JP 64/744992) o *B. pumilus* (documento de Patente WO 91/16422).

15 Otros ejemplos son variantes de lipasa tales como los que se describen en los documentos de Patente 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 lipasa disponibles en el mercado preferentes incluyen Lipolase™ y Lipolase Ultra™, Lipex™ (Novozymes A/S).

20 El procedimiento de la invención se puede realizar en presencia de una fosfolipasa clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Como se usa en el presente documento, el término fosfolipasa es una enzima que tiene actividad frente a fosfolípidos.

25 Los fosfolípidos, tales como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en posiciones exterior (sn-1) y media (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede estar esterificado con un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de los fosfolípidos. Se pueden distinguir varios tipos de actividad de fosfolipasa, incluyendo fosfolipasas A₁ y A₂ que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso remanente en un lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacil glicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

30 La enzima y el colorante de sombreado pueden mostrar cierta interacción y se deberían elegir de modo que esta interacción no sea negativa. Algunas interacciones negativas se pueden evitar por encapsulación de uno u otro de la enzima o el colorante de sombreado y/o otra segregación dentro del producto.

35 Algunas proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Es preferente el origen microbiano. Se incluyen mutantes modificados químicamente o por ingeniería genética de proteínas. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metaloproteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa de tipo tripsina. Las enzimas proteasa disponibles en el mercado preferentes 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.).

40 El procedimiento de la invención se puede realizar 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 preferentes son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano, de origen fúngico o de origen de levadura.

45 Algunas amilasas (alfa y/o beta) adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o por ingeniería genética de proteínas. Algunas amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas de *Bacillus*, por ejemplo una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita con mayor detalle en el documento de Patente GB 1.296.839, o las cepas de *Bacillus* sp. que se desvelan en los documentos de Patente WO 95/026397 o WO 00/060060. Algunas 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.).

50 Algunas celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o por ingeniería genética de proteínas. Algunas celulasas adecuadas incluyen celulasas del género *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*, por ejemplo las celulasas fúngicas producidas por *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila*, y *Fusarium oxysporum* que se desvelan en los documentos de Patente 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. Algunas celulasas disponibles en el mercado incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.), y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

5 Algunas peroxidasas/oxididasas adecuadas incluyen las de origen de planta, bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o por ingeniería genética de proteínas. Algunos ejemplos de peroxidasas útiles incluyen peroxidasas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus*, y las variantes de las mismas que se describen en los documentos de Patente WO 93/24618, WO 95/10602, y WO 98/15257. Algunas peroxidasas disponibles en el mercado incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

ESTABILIZADORES DE ENZIMAS

10 Cualquier enzima presente en la composición se puede estabilizar 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 ácido bórico aromático, o un derivado de ácido fenil borónico tal como ácido 4-formilfenil borónico, y la composición se puede formular como se describe, por ejemplo, en los documentos de Patente WO 92/19709 y WO 92/19708.

Ejemplos

Estructuras de colorante

	estructura
Colorante 1 comparativo colorante de azina aniónico	
Colorante 2 comparativo colorante de azina catiónico	
Colorante 18	

Ejemplo 1 Comparación de propiedades de deslustrado

15 Se lavaron tejidos de algodón y polialgodón tejidos en una solución de lavado acuosa (agua desmineralizada) que contenía 1 g/l de bencenosulfonato de alquilo lineal, 1 g/l de carbonato sódico y 1 g/l de cloruro sódico con una

proporción de licor respecto a la ropa de 30:1. Se añadió sombreado a la solución de lavado de modo que la densidad óptica (5 cm) en la absorción óptica máxima en el intervalo de 400-750 nm fue 0,1. Después de 30 minutos de agitación la ropa se retiró, se aclaró y se secó. Después del lavado, el espectro de reflectancia se midió en un refractómetro y el valor se expresó como los valores $L^* a^* b^*$ CIE, y la blancura se expresó como el valor de Ganz.

- 5 El deslustrado de la ropa se expresó como el color total depositado sobre la ropa dada mediante el valor ΔE :

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

Donde L_c , a_c , y b_c son los valores L a b CIE de la ropa de control lavada sin el colorante y L_d , a_d , y b_d son los valores Lab CIE de la ropa lavada con colorante.

El aumento de la blancura de la ropa se expresó como

- 10 $\Delta Ganz = Ganz(\text{colorante}) - Ganz(\text{control})$.

Para cada colorante, se midió el efecto de blanqueado frente al deslustrado de la ropa usando la proporción $\Delta Ganz/\Delta E$; un valor mayor representa mayor blancura con menor deslustrado.

Los resultados se dan en la siguiente tabla.

	$\Delta Ganz/\Delta E$	
	Algodón	Polialgodón
Colorante 1*	7,0	6,5
Colorante 2*	3,4	4,1
Colorante 18	6,4	6,9
* comparativo		

- 15 El colorante 1 y el colorante 18 producen mucho menos deslustrado que el colorante 2.

Ejemplo 2 Comparación de las propiedades de blanqueado en tejidos

La comparación de los valores de $\Delta Ganz$ del experimento 1 mostraron que el colorante 6 da un buen aumento de blancura a polialgodón y algodón, a diferencia del colorante 1. Esto se produce debido a la gran deposición de colorante en el polialgodón para el colorante 18.

	$\Delta Ganz(\text{algodones})$	$\Delta Ganz(\text{polialgodones})$
Colorante 1*	22	5
Colorante 18	23	16
* comparativo		

- 20 **Formulaciones A, B, C y D en polvo base a modo de ejemplo**

Formulación	A	B	C	D
NaLAS	15	20	10	14
NI(7EO)	-	-	-	10
Tripolifosfato de Na	-	15	-	-
Jabón	-	-	-	2
Zeolita A24	7	-	-	17
Silicato sódico	5	4	5	1
Carbonato sódico	25	20	30	20
Sulfato sódico	40	33	40	22
Carboximetilcelulosa	0,2	0,3	-	0,5
Cloruro sódico	-	-	-	5

(continuación)

Formulación	A	B	C	D
Lipasa	0,005	0,01	-	0,005
Proteasa	0,005	0,01	-	0,005
Amilasa	0,001	0,003	-	-
Celulasa	-	0,003	-	-
Violeta ácido 50	0,0015	0,002	-	-
Violeta directo 9	0,0001	-	-	-
Violeta disperso 28	-	0,0002	-	0,0001
Colorante de azina catiónico	0,0015	0,002	0,002	0,003
Agente fluorescente	0,1	0,15	0,05	0,3
Agua/impureza/menores	resto	resto	resto	resto

Las formulaciones de polvo A, B, C y D estaban compuestas por el colorante 18 de los ejemplos como el colorante de azina catiónico.

- 5 Las formulaciones se prepararon usando Lipex como la lipasa, Savinase y Polarzyme y la proteasa, Carezyme como la celulasa y Stainzyme como la amilasa.

DV28 es Dianix Brill Violeta B, ex DyStar.

Formulaciones A, B, C y D líquidas base a modo de ejemplo

Formulación	A	B	C	D
NaLAS	14	10	15	21
NI(7EO)	10	5	21	15
SLES(3EO)	7	10	7	-
Jabón	2	4	1	0
Ácido cítrico	1	1	-	1
Glicerol	0	1	5	0
Propilenglicol	5	3	0	4
Cloruro sódico	1	-	-	-
Polímeros de amina etoxilada	0,5	1	-	-
Trietanol amina	0	0,5	3	1
Perfume	0,2	0,1	0,3	0,4
Proteasa	0,005	0,01	-	0,005
Amilasa	0,001	0,003	-	-
Lipasa	-	0,003	-	-
Agente fluorescente	0,1	0,15	0,05	0,3
Colorante de azina catiónico	0,002	0,003	0,0008	0,004
Violeta disolvente 13	-	0,0002	0	0,001
Agua/impureza/menores	resto	resto	resto	resto

- 10 Las formulaciones líquidas A, B, C y D estaban compuestas por el colorante 18 de los ejemplos como el colorante de azina catiónico.

ES 2 562 003 T3

Para las formulaciones tanto en polvo como líquidas, los niveles de enzima se dan como porcentaje de enzima pura. NI(7EO) se refiere a $R-(OCH_2CH_2)_nOH$, donde R es una cadena de alquilo C_{12} a C_{15} , y n es 7. NaLAS es un bencenosulfonato de alquilo lineal (LAS) y (SLES(3EO)) es polietoxilato (3,0) de sulfato de alquilo C_{12} - C_{18} .

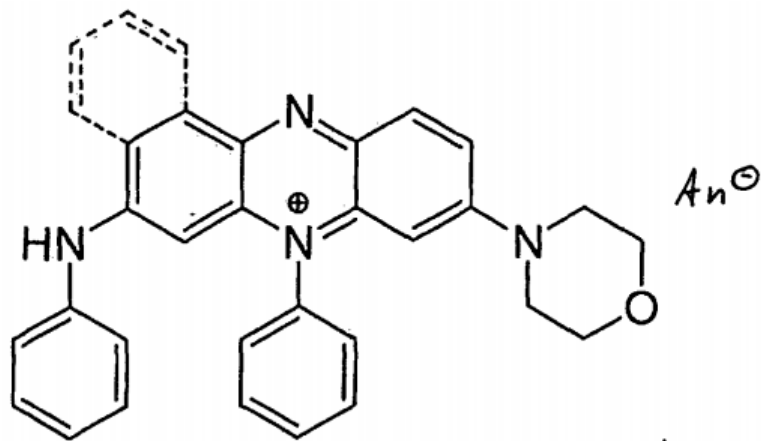
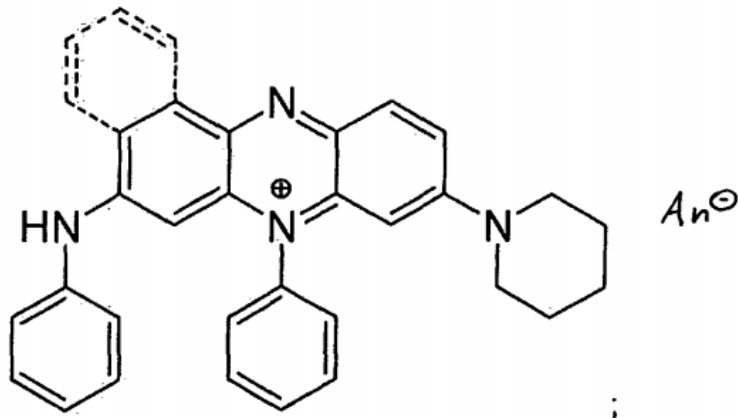
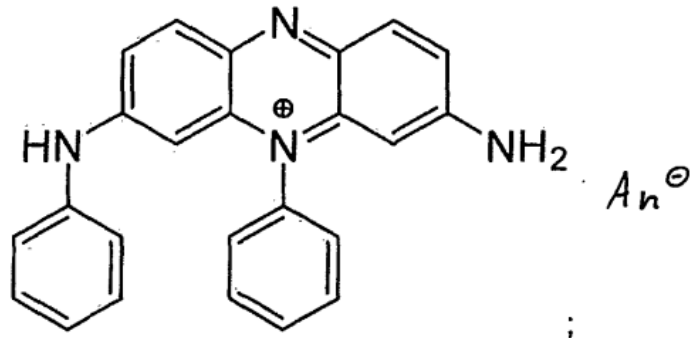
- 5 También se creó una formulación acondicionadora de aclarado, para su uso en la etapa de aclarado del lavado. Contenia un 13,7 % en peso de cloruro de N,N-di(seboiloxietil)-N,N-dimetilamonio, un 1,5 % en peso de perfume, un 0,004 % en peso de colorante 18 de los ejemplos como el colorante de azina catiónico, restos menores y agua.

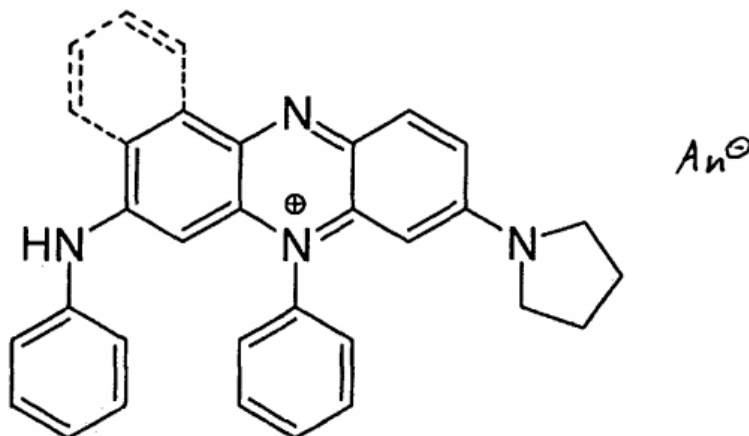
REIVINDICACIONES

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

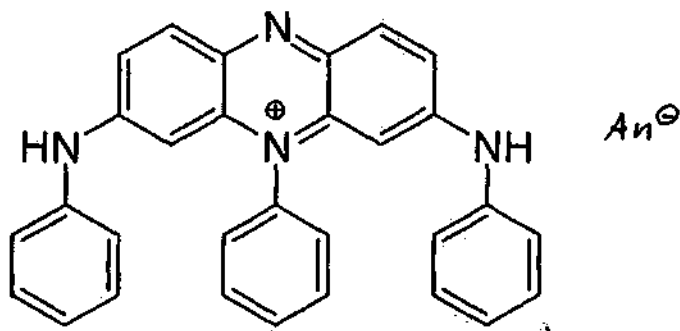
- (i) de un 2 a un 70 % en peso de un tensioactivo; y,
 (ii) de un 0,0001 a un 0,1 % en peso de un colorante de azina catiónico azul o violeta que no está unido covalentemente a un sustituyente con carga negativa, el colorante de azina catiónico se selecciona entre las siguientes estructuras sustituidas y sin sustituir:

5





y



- 5 en las que An^- es un anión negativo; y
 en las que el anillo de trazo discontinuo puede estar presente o ausente.
2. Una composición de tratamiento de ropa sucia de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el colorante de azina está además sustituido con grupos orgánicos sin carga que tienen un peso molecular total de menos de 400.
- 10 3. Una composición de tratamiento de ropa sucia de acuerdo con la reivindicación 2, en la que los grupos orgánicos sin carga se seleccionan entre: $NHCOCH_3$, CH_3 , C_2H_5 , CH_3O , C_2H_5O , amina, Cl, F, Br, I, NO_2 , CH_3SO_2 y CN.
4. Una composición de tratamiento de ropa sucia de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la composición comprende un agente fluorescente.
- 15 5. Una composición de tratamiento de ropa sucia de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el agente fluorescente se selecciona entre el grupo que consiste en: 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol sódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxi-etil)amino 1,3,5-triazin-2-il]amino]estilbeno-2-2' disulfonato disódico, 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]amino] estilbeno-2-2' disulfonato disódico y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.
6. Una composición de tratamiento de ropa sucia de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que la composición comprende una enzima seleccionada entre: proteasas, alfa-amilasas, celulasas, lipasas, peroxidasa/oxidasas, pectato liasas y mananasas.
- 20 7. Un procedimiento doméstico de tratamiento de un tejido, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- (i) tratar un tejido con una solución acuosa de un colorante de azina como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo la solución acuosa de 1 ppb a 1 ppm del colorante de azina; y de 0,0 g/l a 3 g/l de un tensioactivo; y,
- (ii) opcionalmente aclarar y secar el tejido.
- 25 8. Un procedimiento doméstico de tratamiento de un tejido de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la solución acuosa comprende un agente fluorescente en el intervalo de 0,0001 g/l a 0,1 g/l.