

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 019**

51 Int. Cl.:

C09B 69/10 (2006.01)

C11D 3/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2014 PCT/EP2014/069565**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015 WO2015039977**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2014 E 14765948 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 3046973**

54 Título: **Polímero colorante**

30 Prioridad:

17.09.2013 EP 13184722

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

09.06.2017

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

BATCHELOR, STEPHEN, NORMAN;

BIRD, JAYNE, MICHELLE y

DEVINE, KAREN, MARIA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 616 019 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

Polímero colorante

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a polímeros colorantes y al uso de los polímeros colorantes en composiciones para el lavado de ropa.

Antecedentes de la invención

El documento WO2011/047987 describe un colorante reactivo unido covalentemente a polímeros de polietilenimina para uso en formulaciones detergentes para el lavado de ropa para blanquear la tela.

10 El documento WO2012/119859 describe un polímero colorante que comprende una poliamina central de la que del 60 al 100 % en moles de las aminas primarias y secundarias de la poliamina central están alcoxiladas y del 0,1 al 30 % en moles de las aminas primarias y secundarias de la poliamina central están unidas covalentemente a un colorante reactivo.

El documento US5565145 describe polímeros de etilenimina alcoxilada sin colorantes presentes; los polímeros de etilenimina alcoxilada se describen como agentes de dispersión de suciedad.

15 El documento CN 101 768 372 describe un colorante rojo reactivo unido a una polietilenimina propoxilada como colorante reactivo catiónico antibacteriano.

Existe la necesidad de mejorar la deposición de los colorantes reactivos covalentemente unidos a las polietilenimas en las telas en condiciones de lavado de ropa doméstico.

Sumario de la invención

20 Los presentes inventores han descubierto que los polímeros colorantes de la presente invención exhiben una deposición mejorada en los textiles.

25 En un aspecto la presente invención proporciona un polímero colorante azul o violeta, que comprende una polietilenimina covalentemente unida a un colorante reactivo, teniendo la polietilenimina de 6 a 1000000, preferentemente de 6 a 50.000, más preferentemente de 10 a 200, lo más preferentemente de 15 a 45 de átomos de nitrógeno de amina, en los que del 20 al 95 % en moles, lo más preferentemente del 57 al 80 % en moles, de la totalidad de los protones de los átomos de nitrógeno de amina primarios y secundarios de la polietilenimina no sustituida están sustituidos por grupos de alcohol isopropílico.

30 En otro aspecto la presente invención proporciona una composición para el lavado de ropa que comprende del 0,001 al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,05 al 0,2 % en peso, del polímero colorante y del 2 al 70 % en peso de agente tensioactivo.

En un aspecto adicional la presente invención proporciona un procedimiento doméstico de tratar un textil de lavado, comprendiendo las etapas de:

35 (i) tratar un textil con una solución acuosa del polímero colorante como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo la solución acuosa de 10 ppb a 5000 ppm, preferentemente de 50 ppb a 2 ppm, del polímero colorante, y de 0,0 g/l a 6 g/l de un tensioactivo, preferentemente de 0,2 a 4 g/l; y

(ii) opcionalmente enjuagar y secar el textil.

En incluso un aspecto adicional la presente invención proporciona un polímero colorante que se obtiene al hacer reaccionar una polietilenimina con óxido de propileno seguido de la reacción con un colorante reactivo.

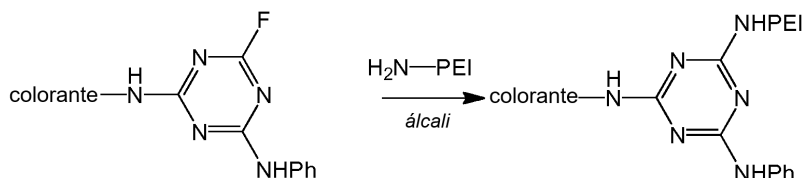
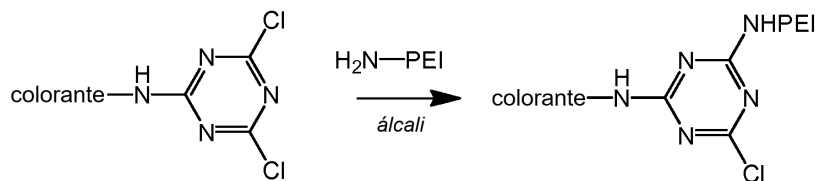
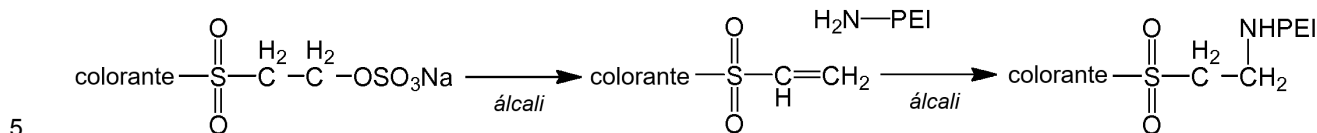
40 En incluso otro aspecto adicional la presente invención proporciona un polímero colorante que se obtiene al hacer reaccionar una polietilenimina con un colorante reactivo seguido de la reacción con óxido de propileno.

Descripción detallada de la invención**Colorante**

El colorante reactivo es azul o violeta. La deposición de los colorantes azules o violetas potencia la blancura de las telas blancas.

45 Muchos colorantes reactivos se listan en el Índice de Colores (*Colour Index*, Society of Dyers and Colourists/American Association of Textile Chemists and Colorists). Los colorantes reactivos se analizan en Industrial Dyes (editado por K. Hunger).

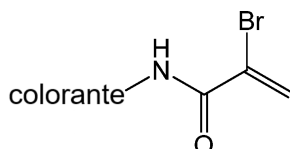
El colorante reactivo comprende un cromóforo covalentemente unido a uno o más grupos reactivos. El grupo reactivo reacciona con un grupo NH u OH, preferentemente un NH del polímero para unir covalentemente el colorante al polímero colorante. La amina es mucho más nucleófila que el grupo hidroxilo y preferentemente reaccionará con el colorante reactivo. Por ejemplo, para un grupo NH₂ como se ilustra a continuación:



- 10 Los cromóforos pueden seleccionarse de antraquinona, fenazina, trifenodioxazina, mono-azo, bis-azo, poliazo, formazán y ftalocianina.

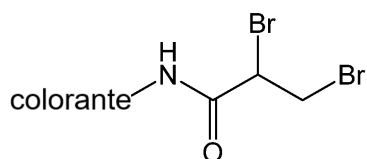
El grupo reactivo se selecciona preferentemente de grupos reactivos heterocíclicos, 2-bromoprop-2-enamido, 2,3-dibromopropanamido, y un grupo reactivo sulfoxiethylsulfonilo (-SO₂CH₂CH₂OSO₃Na).

El grupo reactivo 2-bromoprop-2-enamido tiene la estructura:



15

El grupo reactivo 2,3-dibromopropanamido tiene la siguiente estructura:



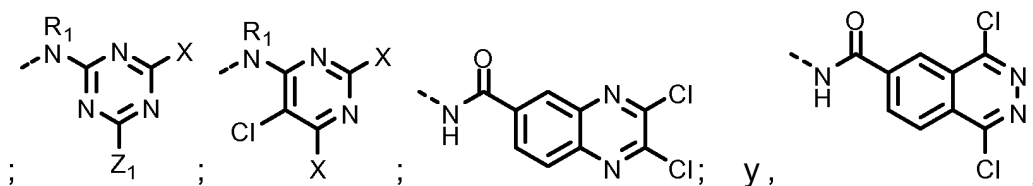
20

Los grupos reactivos heterocíclicos son preferentemente anillos aromáticos que contienen nitrógeno unidos a un grupo halógeno o un amonio, que reaccionan con los grupos NH₂ o NH de los polímeros para formar un enlace covalente. Se prefiere el halógeno. Los grupos reactivos heterocíclicos más preferidos son diclorotriazinilo, difluorocloropirimidina, monofluorotrazinilo, monofluoroclorotrazinilo, dicloroquinoxalina, difluorotriazina, monoclorotriazinilo y tricloropirimidina.

El grupo reactivo puede estar unido al cromóforo del colorante a través de un espaciador alquilo; por ejemplo: colorante-NH-CH₂CH₂-grupo reactivo.

25

Los grupos reactivos heterocíclicos especialmente preferidos son:



en los que R₁ se selecciona de H o alquilo, preferentemente H.

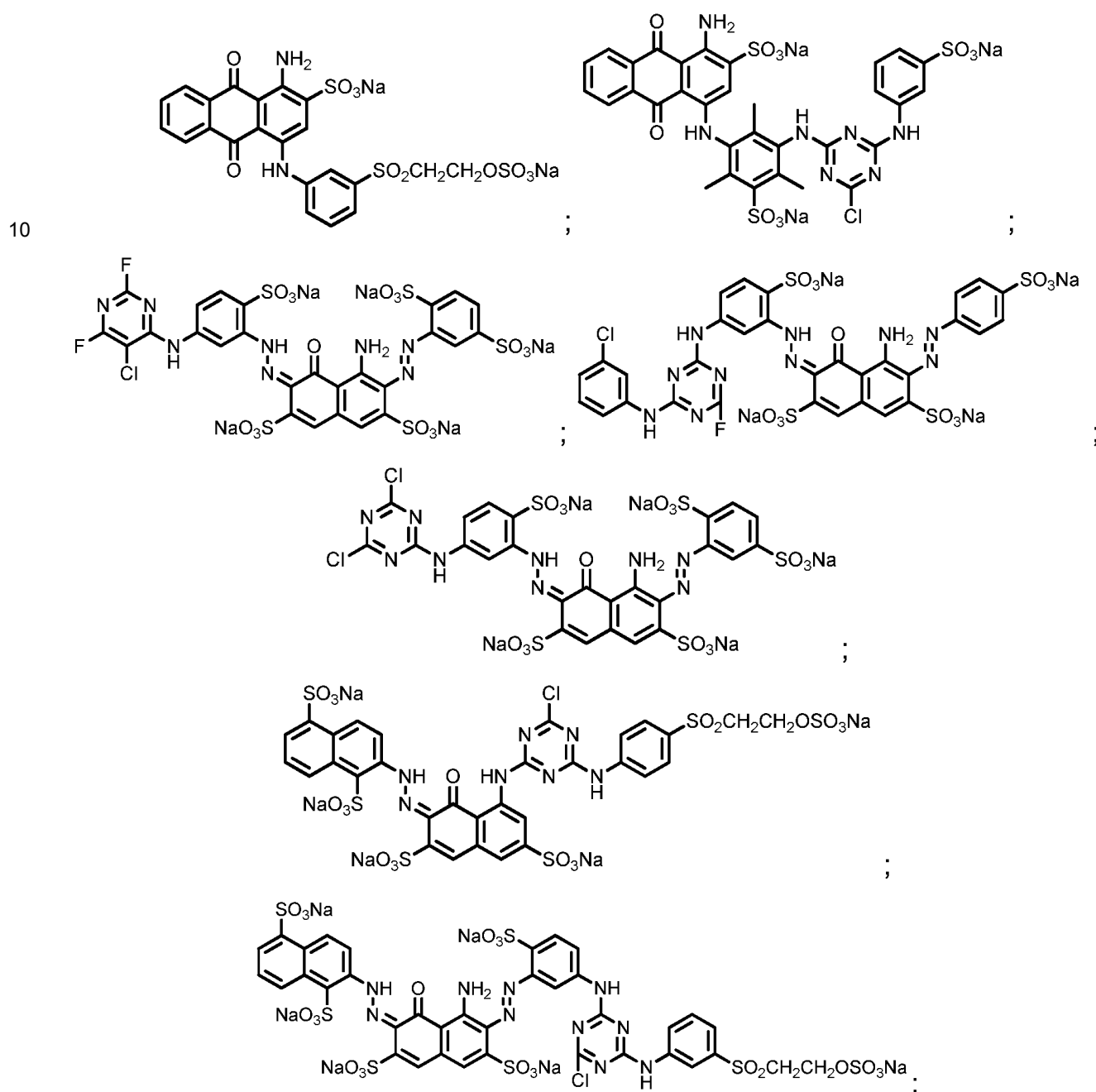
X se selecciona de F o Cl.

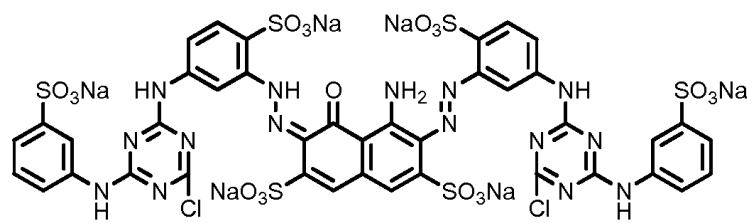
Cuando X = Cl, Z₁ se selecciona de -Cl, -NR₂R₃, -OR₂, -SO₃Na.

5 Cuando X = F, Z₁ se selecciona de -NR₂R₃.

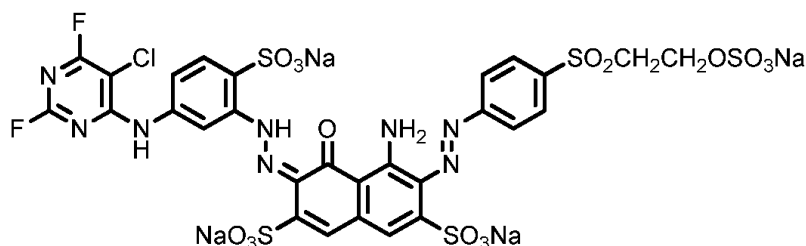
R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de grupos H, alquilo y arilo. Los grupos arilo son preferentemente fenilo y están preferentemente sustituidos con -SO₃Na o -SO₂CH₂CH₂OSO₃Na. Los grupos alquilo son preferentemente metilo o etilo.

Los ejemplos preferidos de colorantes reactivos son:





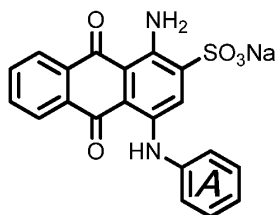
y,



5 El colorante reactivo se selecciona preferentemente de colorantes mono-azo, bis-azo y antraquinona; más preferentemente, colorantes antraquinona.

El colorante reactivo antraquinona comprende un colorante antraquinona covalentemente unido a un grupo reactivo. El grupo reactivo reacciona con un NH del polímero para unir covalentemente el colorante al polímero.

Un colorante antraquinona preferido es



10 Donde el anillo A está sustituido con un grupo reactivo; preferentemente, el anillo A está sustituido con un grupo reactivo seleccionado de: diclorotriazinilo, difluorocloropirimidina; monofluorotriazinilo, monofluoroclorotriazinilo, dicloroquinoxalina; difluorotriazina; monoclorotriazinilo, tricloropirimidina 2-bromoprop-2-enamido; 2,3-dibromopropanamido; y un grupo reactivo sulfoxiethylsulfonilo (-SO₂CH₂CH₂OSO₃Na).

15 El anillo A puede estar adicionalmente sustituido con grupos orgánicos preferentemente seleccionados de alquilo y SO₃Na. El grupo alquilo es preferentemente alquilo C1-C8; más preferentemente, metilo.

20 Los colorantes reactivos antraquinona preferidos son los siguientes: Reactivo Azul 1; Reactivo azul 2; Reactivo azul 4; Reactivo azul 5; Reactivo azul 6; Reactivo azul 12; Reactivo azul 16; Reactivo azul 19; Reactivo azul 24; Reactivo azul 27; Reactivo azul 29; Reactivo azul 36; Reactivo azul 44; Reactivo azul 46; Reactivo azul 47; Reactivo azul 49; Reactivo azul 50; Reactivo azul 53; Reactivo azul 55; Reactivo azul 61; Reactivo azul 66; Reactivo azul 68; Reactivo azul 69; Reactivo azul 74; Reactivo azul 86; Reactivo azul 93; Reactivo azul 94; Reactivo azul 101; Reactivo azul 103; Reactivo azul 114; Reactivo azul 117; Reactivo azul 125; Reactivo azul 141; Reactivo azul 142; Reactivo azul 145; Reactivo azul 149; Reactivo azul 155; Reactivo azul 164; Reactivo azul 166; Reactivo azul 177; Reactivo azul 181; Reactivo azul 185; Reactivo azul 188; Reactivo azul 189; Reactivo azul 206; Reactivo azul 208; Reactivo azul 246; Reactivo azul 247; Reactivo azul 258; Reactivo azul 261; Reactivo azul 262; Reactivo azul 263; Reactivo azul 25

Los colorantes se listan de acuerdo con la clasificación del Índice de Colores (Society of Dyers and Colourists/American Association of Textile Chemists and Colorists).

Colorante Reactivo Rojo

30 También es posible unir un colorante Reactivo Rojo al polímero preferentemente en una relación de 1:100 y 1:4 con el colorante reactivo antraquinona. Esto proporciona un tono más violeta rojizo al polímero. El colorante Reactivo Rojo es preferentemente un colorante mono-azo.

Polímero de PEI

Las polietileniminas (PEI) se forman mediante polimerización con apertura de anillo de la etilenimina.

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

- 5 Todas las polietileniminas (PEI) de la presente invención contienen aminas primarias y secundarias. Preferentemente las aminas terciarias están presentes en la PEI.

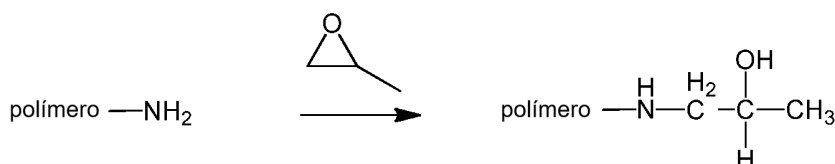
El nitrógeno del polímero colorante puede sustituirse además por otros grupos, por ejemplo, un grupo alquilo, o un grupo alquil sulfato, o un grupo alquil arilo o un grupo alquil aril sulfato.

Polímero colorante

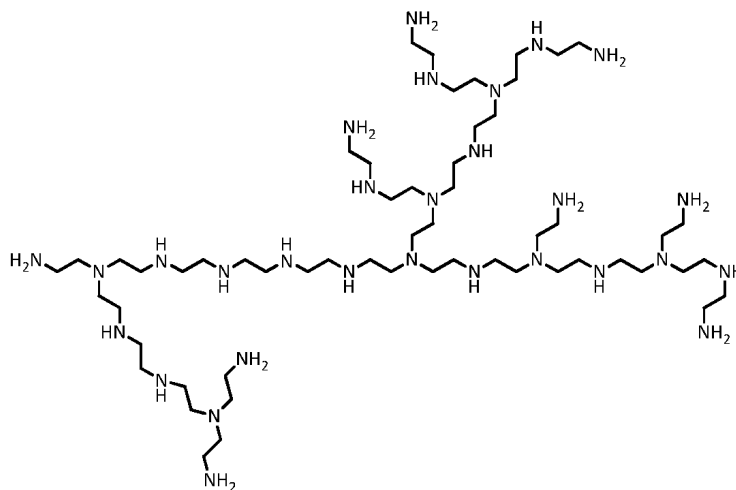
- 10 La polietilenimina no sustituida es la polietilenimina antes de la reacción con el colorante reactivo o la propoxilación. A partir de una polietilenimina no sustituida se forma una polietilenimina propoxilada (polietilenimina sustituida con grupos de alcohol isopropílico), esta polietilenimina propoxilada reacciona después con un colorante reactivo. Alternativamente, una polietilenimina no sustituida reacciona con un colorante reactivo que se propoxila posteriormente.

- 15 Es evidente a partir de la presente divulgación que la propoxilación de la polietilenimina proporciona el sustituyente $-CH_2-CH(OH)-CH_3$ de tal manera que la polietilenimina no sustituida esté sustituida con grupos de alcohol isopropílico.

La propoxilación se logra preferentemente mediante la reacción del polímero con óxido de propileno, por ejemplo:



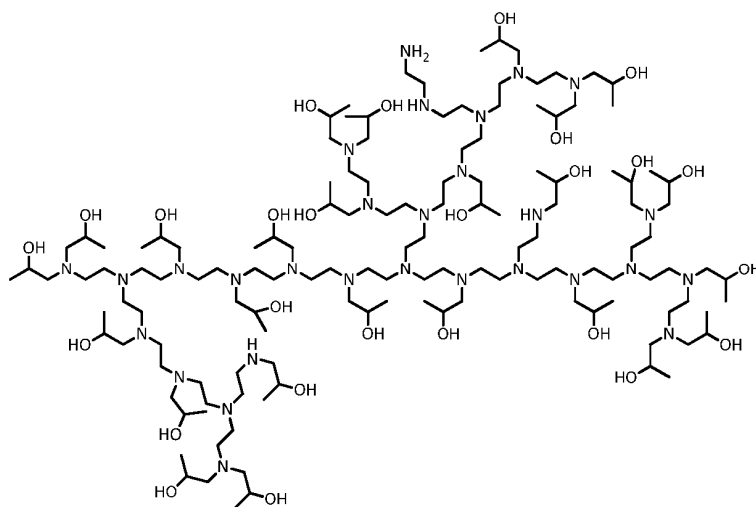
- 20 Una síntesis de ejemplo del polímero colorante se muestra a continuación:



(estructura 1)

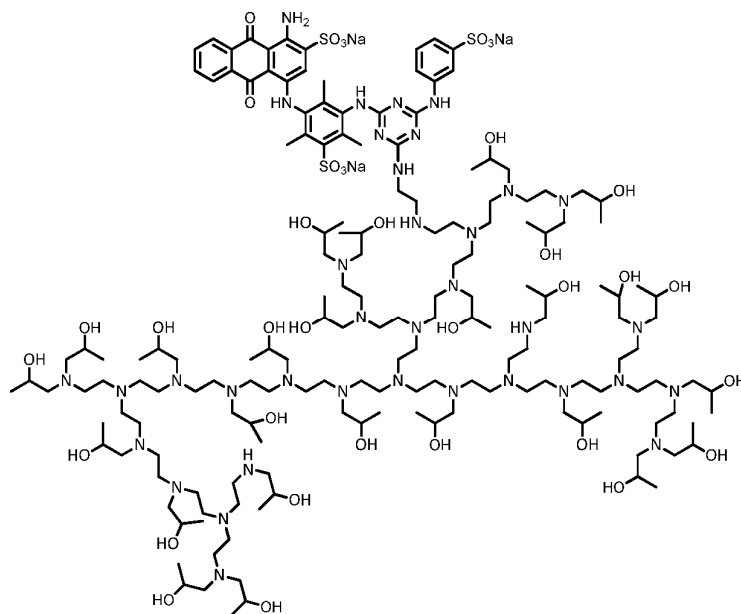
Una PEI no sustituida (estructura 1) que contiene 29 átomos de nitrógeno de los cuales 9 son primarios (es decir, NH_2), 13 son secundarios (es decir, NH) y 7 son terciarios, se hace reaccionar con 26 equivalentes molares de óxido de propileno para formar la estructura a continuación (estructura 2).

- 25 La PEI no sustituida (estructura 1) contenía $(2 \times 9) + (1 \times 13) = 31$ protones de los nitrógenos primarios y secundarios. Cuando se hizo reaccionar con 26 equivalentes molares de óxido de propileno, $26/31 \times 100 = 83,9\%$ en moles de los protones de los nitrógenos primarios y secundarios se reemplazaron por grupos de alcohol isopropílico (estructura 2).



(estructura 2)

La PEI propoxilada (Estructura 2) se hace reaccionar después con 1 equivalente molar del colorante Reactivo Azul 49 para producir el polímero colorante (estructura 3) de la presente invención.



(estructura 3)

- 5 En la estructura anterior la PEI propoxilada ilustrada lleva un cromóforo del colorante. Los polímeros colorantes pueden transportar una pluralidad de colorantes reactivos.

El grupo reactivo del colorante reactivo reacciona preferentemente con un grupo NH de la PEI propoxilada.

- 10 Preferentemente el polímero colorante contiene del 1 al 30 % en peso de colorante. En la estructura 3 el peso molecular del polímero colorante es 3578,7 del cual 846,7 es el colorante; el % en peso del colorante en el polímero colorante es $846,7/3578,7 \times 100 = 23,65$ % en peso.

Cuando la polietilenimina tiene de 10 a 200 átomos de nitrógeno de amina, más preferentemente de 15 a 45, la relación molar de colorante reactivo a polímero es de 0,2:1 a 1:1.

Los colorantes reactivos con 2 grupos reactivos pueden reticular el polímero, de tal manera que se una a 2 cadenas poliméricas. Preferentemente el colorante reactivo solamente se une a un polímero.

15 **Tensioactivo**

La composición para el lavado de ropa comprende del 2 al 70 % en peso de un tensioactivo; más preferentemente del 10 al 30 % en peso. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema tensioactivo puede elegirse a partir de los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents", Vol. 1, de Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 de Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and

Detergents”, publicada por Manufacturing Confectioners Company o en “Tenside-Taschenbuch”, H. Stache, 2a Edición, Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente los tensioactivos usados están saturados.

5 Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que pueden usarse incluyen, en particular, los productos de reacción de los compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquil fenoles con óxidos de alquileo; especialmente, óxido de etileno ya sea solo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son los condensados de alquil C₆-C₂₂ fenol-óxido de etileno (OE), generalmente 5 a 25 OE, es decir, 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes C₈-C₁₈ lineales o ramificados, primarios o secundarios, alifáticos, con óxido de etileno, generalmente con 5 a 40 OE, preferentemente 7 OE a 9 OE.

10 Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son normalmente las sales de metales alcalinos solubles en agua de los sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término “alquilo” para incluir la porción alquilo de los radicales acilo superiores. Los ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son los alquil sulfatos de sodio y potasio, especialmente aquellos obtenidos al sulfatar alcoholes C₈ a C₁₈ superiores, 15 producidos por ejemplo a partir de sebo o aceite de coco, alquil C₉ a C₂₀ bencensulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil C₁₀ a C₁₅ bencensulfonatos secundarios lineales de sodio; y alquil gliceril éter sulfatos de sodio, especialmente, aquellos éteres de los alcoholes superiores derivados de sebo o aceite de coco y alcoholes sintéticos derivados de petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquil C₁₁ a C₁₅ bencensulfonatos de sodio y alquil C₁₂ a C₁₈ sulfatos de sodio. También son aplicables los tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia a la precipitación salina de las 20 proteínas (el término *salting-out* del inglés), los agentes tensioactivos alquil poliglucósidos descritos en el documento EP-A-070 074, y los alquil monoglucósidos.

25 Los sistemas de tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos detergentes aniónicos y no iónicos, en particular, los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos destacados en el documento EP-A-346 995 (Unilever). Se prefiere especialmente el 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 alcohol primario C₁₂ a C₁₅ de 3 a 7 OE.

30 El detergente no iónico está presente preferentemente en cantidades menores del 50 % en peso, más preferentemente, menos del 20 % en peso del sistema tensioactivo. Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes por ejemplo en cantidades en el intervalo de aproximadamente el 50 % al 100 % en peso del sistema de tensioactivo.

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

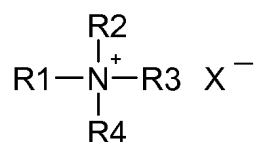
Compuesto catiónico

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

35 Los más preferidos son los compuestos de amonio cuaternario.

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

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



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

45 Una segunda clase de materiales para usar con la presente invención son el amonio cuaternario de la estructura anterior en la que R¹ y R² se seleccionan independientemente de cadena de alquenoilo o alquilo C₁₂ a C₂₂; R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de 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 relación del material catiónico (ii) al tensioactivo aniónico (iv) es de al menos 2:1.

Otros compuestos de amonio cuaternario adecuados se describen en el documento EP 0 239 910 (Procter and Gamble).

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

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

El material suavizante está preferentemente presente en una cantidad del 2 al 60 % en peso de la composición total; más preferentemente del 2 al 40 %; lo más preferentemente del 3 al 30 % en peso.

La composición opcionalmente comprende una silicona.

Mejoradores o agentes complejantes

10 Los materiales mejoradores pueden seleccionarse de 1) materiales secuestradores de calcio, 2) materiales de precipitación, 3) materiales de intercambio de iones de calcio, y 4) mezclas de los mismos.

Los ejemplos de materiales mejoradores secuestradores de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos, tales como tripolifosfato de sodio y secuestradores orgánicos, tales como ácido etilendiaminotetraacético.

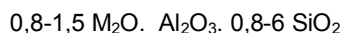
Los ejemplos de materiales mejoradores de precipitación incluyen ortofosfato sódico y carbonato sódico.

15 Los ejemplos de materiales mejoradores de intercambio de iones calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos amorfos o cristalinos solubles en agua, de los cuales las zeolitas son los mejores representantes; por ejemplo, zeolita A, zeolita B (también conocida como zeolita P), zeolita C, zeolita X, zeolita Y y también la zeolita tipo P, tal como se describe en el documento EP-A-0.384.070.

20 La composición también puede contener 0-65 % de un mejorador o agente complejante tal como ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido alquil o alqueniilsuccínico, ácido nitrilotriacético o los otros mejoradores mencionados a continuación. Muchos mejoradores también son agentes estabilizadores de blanqueo en virtud de su capacidad para complejar iones metálicos.

La zeolita y el carbonato (con inclusión del bicarbonato y el sesquicarbonato) son los mejoradores preferidos.

25 La composición puede contener, como mejorador un aluminosilicato cristalino, preferentemente un aluminosilicato de metal alcalino; más preferentemente, un aluminosilicato de sodio. Típicamente, está presente en un nivel inferior al 15 % en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:



30 donde M es un catión monovalente; preferentemente, sodio. Estos materiales contienen algo de agua ligada y es necesario que tengan una capacidad de intercambio de iones calcio de al menos 50 mg de CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO₂ en la fórmula anterior. Pueden prepararse fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y el aluminato de sodio, como se describe simplemente en la bibliografía. La relación de tensioactivos a aluminosilicato (cuando está presente) es preferentemente mayor de 5:2, más preferentemente mayor de 3:1.

35 Alternativa o adicionalmente de los mejoradores de aluminosilicato, pueden usarse mejoradores de fosfato. En esta técnica el término "fosfato" abarca las especies difosfato, trifosfato y fosfonato. Otras formas de mejoradores incluyen silicatos, tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos estratificados (por ejemplo, SKS-6 de Hoechst).

40 Preferentemente la formulación detergente para el lavado de ropa es una formulación detergente para el lavado de ropa no mejorada con fosfato; es decir, contiene menos del 1 % en peso de fosfato. Preferentemente la formulación detergente para el lavado de ropa está mejorada con carbonato.

Agente fluorescente

45 La composición comprende preferentemente un agente fluorescente (abrilantador óptico). Los agentes fluorescentes se conocen bien y muchos de ellos están disponibles en el mercado. Normalmente, 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 los agentes fluorescentes 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 preferidas de agentes fluorescentes son: compuestos di-estiril bifenilo, por ejemplo, Tinopal (marca registrada) CBS-X; compuestos de ácido di-amina estilbeno di-sulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca registrada) HRH; y compuestos pirazolina, por ejemplo Blankophor SN. Los agentes fluorescentes preferidos son los siguientes: 2 (4-estiril-3-sulfofenilo)-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}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.

Se prefiere que la solución acuosa usada en el procedimiento tenga presente un agente fluorescente. Cuando un agente fluorescente está presente en la solución acuosa usada en el procedimiento está preferentemente en el intervalo que varía de 0,0001 g/l a 0,1 g/l, preferentemente de 0,001 a 0,02 g/l.

Perfume

5 Preferentemente la composición comprende un perfume. El perfume está preferentemente en el intervalo del 0,001 al 3 % en peso; más preferentemente del 0,1 al 1 % en peso. Muchos ejemplos adecuados de perfumes se proporcionan en la guía internacional de compradores de 1992 de la CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) publicada por CFTA Publications, y el Catálogo de Artículos Químicos para Compradores (Chemicals Buyers Directory) de 1993, 80a Edición Anual, publicado by Schnell Publishing Co.

10 Es común que exista una pluralidad de componentes de perfumes en una formulación. En las composiciones de la presente invención se contempla que existan cuatro o más; preferentemente, cinco o más; más preferentemente, seis o más o hasta siete o más componentes de perfumes diferentes

15 En las mezclas de perfumes, preferentemente del 15 al 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 preferidas se seleccionan de aceites cítricos, linalol, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

El perfume y la nota de alta pueden usar parase brindar el beneficio de la blancura de la presente invención.

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

Polímeros

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

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

Enzimas

25 Una o más enzimas están preferentemente presentes en una composición para el lavado de ropa de la presente invención y al llevar a la práctica un procedimiento de la presente invención.

Preferentemente el nivel de cada enzima en la composición para el lavado de ropa de la presente invención varía del 0,0001 % en peso al 0,1 % en peso de proteína.

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

35 Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o diseñados con ingeniería de proteínas. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen las lipasas de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), por ejemplo, de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) como se describen en los documentos EP 258 068 y EP 305 216, o de *H. insolens* como se describen en el documento WO 96/13580, una lipasa de *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 (documentos WO 95/06720 y WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (documento 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 JP 64/744992) o *B. pumilus* (documento WO 91/16422).

40 Otros ejemplos son las variantes de lipasas tales como aquellas 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, WO 97/07202 y WO 00/60063.

45 Las enzimas lipasas disponibles a nivel comercial preferidas incluyen Lipolase™ y Lipolase Ultra™, Lipex™ y Lipoclean™ (Novozymes A/S).

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

50 Los fosfolípidos –tales como lecitina o fosfatidilcolina- consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una posición exterior (sn-1) y las posiciones medias (sn-2) y esterificados con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede estar esterificado en un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que

participan en la hidrólisis de los fosfolípidos. Pueden distinguirse varios tipos de actividad de la fosfolipasa, incluyendo las fosfolipasas A₁ y A₂ que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y la sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso que queda en lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacil glicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

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

Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere el origen microbiano. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o diseñados con ingeniería de proteínas. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metaloproteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa del tipo 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.).

El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo en presencia de cutinasa, clasificada en EC 3.1.1.74. La cutinasa usada de acuerdo con la presente invención puede ser de cualquier origen. Preferentemente las cutinasas son de origen microbiano; en particular, de origen bacteriano, fúngico o de levadura.

Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o diseñados con ingeniería de proteínas. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas de *Bacillus*, por ejemplo, una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita en mayor detalle en el documento GB 1.296.839, o las cepas de *Bacillus* sp. descritas en los documentos WO 95/026397 o WO 00/060060. Las amilasas disponibles en el mercado son Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor International Inc.).

Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano y fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o diseñados con ingeniería de proteínas. Las celulasas adecuadas incluyen las celulasas de los géneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Humicola*, *Fusarium*, *Thielavia*, *Acremonium*; por ejemplo, las celulasas fúngicas producidas a partir de *Humicola insolens*, *Thielavia terrestris*, *Myceliophthora thermophila* y *Fusarium oxysporum* descritas en los documentos US 4.435.307, US 5.648.263, US 5.691.178, US 5.776.757, WO 89/09259, WO 96/029397 y WO 98/012307. Las celulasas disponibles en el mercado incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Celluclean™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.), y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

Las peroxidasas/oxididasas adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen los mutantes químicamente modificados o diseñados con ingeniería de proteínas. Los ejemplos de peroxidasas útiles incluyen peroxidasas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus*, y variantes de las mismas, tal como 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).

Las enzimas adicionales adecuadas para usar se describen en los documentos WO2009/087524, WO2009/090576, WO2009/107091, WO2009/111258 y WO2009/148983.

40 **Estabilizantes enzimáticos**

Cualquier enzima presente en la composición puede estabilizarse usando agentes estabilizantes convencionales; por ejemplo, un poliol tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico, o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster de borato aromático, o un derivado de ácido fenil borónico tal como ácido 4-formilfenil borónico, y la composición puede formularse como se describe por ejemplo en los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

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

El artículo indefinido "un" o "una" y su correspondiente artículo definido "el/la" como se usan en el presente documento significan al menos uno, o uno o más, a menos que se especifique lo contrario.

Los pesos de los colorantes se refieren a las sales de sodio o cloruro a menos que se establezca lo contrario.

Preferentemente, la composición de tratamiento para lavado de ropa se encuentra en una bolsa de plástico, una caja de plástico o una caja de cartón.

Para un uso fácil se prefiere que la composición de tratamiento para lavado de ropa esté presente en envases de 0,5 a 5 kg.

La composición es preferentemente un detergente líquido. El detergente líquido puede estar contenido dentro de una dosis unitaria; por ejemplo, 20 ml de líquido contenido dentro de una película de alcohol polivinílico. Dentro de los detergentes líquidos los polímeros colorantes tienen la ventaja adicional de mostrar baja formación de manchas en la tela al contacto puro del líquido con la tela. Preferentemente, el pH de la composición cuando se disuelve en agua a 2 g/l está en el intervalo que varía de 7 a 9.

Las condiciones de lavado doméstico incluyen lavado manual de la ropa en agua a temperaturas de 4,85 a 61,85 °C, preferentemente de 9,85 °C a 31,85 °C y lavado a máquina en lavadora de carga frontal o superior a temperaturas del agua de 4,85 a 94,85, preferentemente de 9,85 a 61,85 °C.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se hizo reaccionar una solución acuosa al 50 % en peso de un núcleo de PEI ramificado con un peso molecular promedio de 1300, que contenía un promedio de 12 nitrógenos primarios, 11 secundarios y 8 terciarios por PEI, con óxido de propileno en la relación molar de 1:0, 1:10 y 1:20 (PEI:PO). Una vez disminuida la exoterma inicial (~45 °C) la mezcla se agitó a 20 °C durante 3 horas seguido de calentamiento a 45 °C durante 30 minutos. Después de la reacción con reactivo azul antraquinona, (Reactivo Azul 261), se añadió colorante en una relación molar de polímero:colorante de 1:0,4, el pH se ajustó a 11, y la mezcla se calentó a 60 °C durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfrió después y el pH se ajustó a 7 con HCl. Se añadió óxido de propileno para formar grupos de alcohol isopropílico unidos a la PEI.

Una solución acuosa al 50 % en peso de un núcleo de PEI ramificado con un peso molecular promedio de 1300, que contenía un promedio de 12 nitrógenos primarios, 11 secundarios y 8 terciarios por PEI, se sometió a reacción con tosilo (CH₂CH₂O)₁₂CH₃ en las relaciones molares de 1:0, 1:1 y 1:20 (PEI: tosilo (CH₂CH₂O)₁₂CH₃). El tosilo (CH₂CH₂O)₁₂CH₃ se añadió para formar una cadena etoxilada y la mezcla se agitó a 20 °C durante 24 horas. Después de la reacción, se añadió colorante reactivo azul antraquinona (Reactivo Azul 261) en una relación molar de polímero:colorante de 1:0,4, y la mezcla se calentó a 60 °C durante 2 horas. La mezcla de reacción luego se enfrió, y el pH se ajustó a 7 con HCl. El tosilo (CH₂CH₂O)₁₂CH₃ se agregó para formar cadenas etoxiladas unidas a la PEI.

Ejemplo 2

Se preparó la siguiente composición líquida.

	% en peso
Ácido alquil benceno sulfónico lineal	8,5
Alcohol etoxilado (alcohol primario C12-C15 con 7 moles de etoxilato (EO))	12,7
Lauril éter sulfato de sodio (3 OE)	4,3
1,2-propanodiol	20
N,N-Dimetil-N-dodecilglicina betaína	1,5
Trietilamina	3,5
Perfume	2,4
NaOH	A pH=6,5
Agua	Restante

Las composiciones se usaron para lavar una mezcla de telas blancas: algodón tejido, poliéster microfibra, y nailon-elastano tricotado en una relación del licor respecto a la ropa de 10:1 en un Linitest a temperatura ambiente. Las telas tenían la misma área. Se usó agua con 26° de dureza French y cada lavado duró 30 minutos y se siguió de una operación de enjuague. Todas las composiciones se usaron a 1,4 g/l. Los polímeros del ejemplo 1 se añadieron al licor de lavado para formar una concentración de 20 ppm en el lavado. Las telas blancas se lavaron tres veces.

Las telas blancas se retiraron, se secaron, y el color se midió con un reflectómetro y se expresó como valores CIE L*a*b*. El azuleo (blancura) del polímero colorante se expresó como el valor Δb

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

Los valores superiores indican mayor deposición del colorante y mayor blancura.

Los resultados se resumen en la tabla a continuación:

	Moles de óxido de propileno	Moles de tosilo $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{CH}_3$	Δb		
			Algodón	Polialgodón	Poliéster
Referencia 1	0	0	0,5	0,3	0,2
Referencia 2 <i>PEI etoxilada</i>	0	1	0,6	0,3	0,3
Referencia 3 <i>PEI etoxilada</i>	0	20	0,4	0,1	0,2
Polímero 1	10	0	1,4	1,1	1,6
Polímero 2	20	0	1,8	1,2	2,1
Polímero 3	28	0	4,8	4,7	7,5

La Referencia 1 es una *PEI* no alcoxilada del documento WO2011/047987.

5 La Referencia 2 es una *PEI* etoxilada del documento WO2011/047987, donde el 2,9 % en moles de los protones de los nitrógenos primarios y secundarios se han reemplazado por grupos etoxi.

La Referencia 3 es una *PEI* etoxilada del documento WO2012/119859, donde el 57,1 % en moles de los protones de los nitrógenos primarios y secundarios se han reemplazado por grupos etoxi.

El Polímero 1, el Polímero 2 y el Polímero 3 con 10, 20 y 28 grupos de alcohol isopropílico unidos al polímero, respectivamente, proporcionan mayor blancura que los polímeros de referencia.

10 La *PEI* tiene un promedio de 12 nitrógenos primarios, 11 secundarios y 8 terciarios por polímero *PEI*. Por lo tanto, la *PEI* tiene un promedio de $(2 \times 12) + (1 \times 11) = 35$ protones unidos a los átomos de nitrógeno. Cuando reaccionaron con 10, 20 y 28 equivalentes molares de óxido de propileno, un porcentaje del 28,6, 57,1 y 80,0 % en moles, respectivamente, de los protones de los nitrógenos primarios y secundarios se reemplazó por grupos de alcohol isopropílico.

15 Las formulaciones volvieron a formarse con la adición de productos que contienen enzimas: 0,1 % en peso de Celluclean, 0,1 % en peso de Savinase Ultra, 0,1 % en peso Stainzyme plus y 0,1 % en peso de Lipoclean (Novozymes A/S).

Formulaciones de ejemplo

Formulaciones líquidas

	LF1	LF2	LF3
Ácido alquil benceno sulfónico lineal	8,0	10,0	8,0
Alcohol etoxilado (alcohol primario C12-C15 con 7 moles de etoxilato (OE))	12,0	2,0	3,0
Lauril éter sulfato de sodio (3OE)	7,0	8,0	5,0
Dodecil sulfato de sodio	0,5	-	1,0
Ácido graso C12-C15	6,0	3,0	2,5
1,2-propanodiol	10,0	1,0	4,0
Glicerol	5,0	1,0	4,0
Ácido cítrico	1,0	1,5	2,0
EPEI	3,0	-	1,0
Colorante tonalizador	0,005	0,003	0,006
Agente fluorescente	0,001	0,002	0,003
Polímero 3 del ejemplo 1	0,03	0,07	0,1
Perfume	1,5	1,2	2,0
Monoetanolamina	A pH = 8,2		
Agua	Restante		

20

La EPEI es una polietilenimina ($M_w = 600$) con 20 grupos etoxilato por NH.

ES 2 616 019 T3

El colorante de matiz es colorante con N.º CAS 72749-80-5.

Las formulaciones se formaron nuevamente con la adición de productos que contienen enzimas: 0,1 % en peso de Celluclean, 0,1 % en peso de Savinase Ultra, 0,1 % en peso de Stainzyme plus y 0,1 % en peso de Lipoclean (Novozymes A/S).

5

Formulaciones en polvo

	PF1	PF2	PF3
Ácido alquil benceno sulfónico lineal	12,0	10,0	6,0
Alcohol etoxilado (alcohol primario C12-C15 con 7 moles de etoxilato (OE))	-	8,0	3,0
Dodecil sulfato de sodio	-	1,0	5,0
Ácido graso C12-C15	1,0	3,0	2,5
Antiespumante de silicona	-	0,5	-
Carbonato de sodio	25	15	22
Zeolita A	-	5	1
Silicato	-	5	1
Agente fluorescente	0,001	0,002	0,003
Polímero 3 del ejemplo 1	0,02	0,008	0,03
Perfume	1,5	1,2	2,0
Sulfato de sodio	Restante		

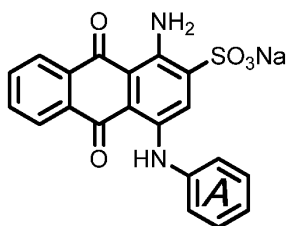
El Polímero 3 se añadió a través de gránulos secados por pulverizado como se describe en el documento WO2012/172038.

10

Las formulaciones se formaron nuevamente con la adición de productos que contienen enzimas: 0,1 % en peso de Celluclean, 0,1 % en peso de Savinase Ultra, 0,1 % en peso de Stainzyme plus y 0,1 % en peso de Lipoclean (Novozymes A/S).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polímero colorante azul o violeta que comprende una polietilenimina covalentemente unida a un colorante reactivo, teniendo la polietilenimina de 6 a 1000000 átomos de nitrógeno de amina, en el que del 20 al 95 % en moles de la totalidad de los protones de los átomos de nitrógeno de amina primarios y secundarios de la polietilenimina no sustituida son protones sustituidos por grupos de alcohol isopropílico.
2. Un polímero colorante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la polietilenimina contiene de 15 a 45 átomos de nitrógeno de amina.
- 10 3. Un polímero colorante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que del 57 al 80 % en moles de los protones de los átomos de nitrógeno de amina primarios y secundarios son protones sustituidos por grupos de alcohol isopropílico.
4. Un polímero colorante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grupo reactivo del colorante reactivo se selecciona de grupos reactivos heterocíclicos, 2-bromoprop-2-enamido, 2,3-dibromopropanamido, y un grupo reactivo sulfooxietilsulfonilo (-SO₂CH₂CH₂OSO₃Na).
- 15 5. Un polímero colorante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cromóforo del colorante reactivo se selecciona de; mono-azo; bis-azo; y antraquinona.
6. Un polímero colorante de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el cromóforo del colorante reactivo es antraquinona.
7. Un polímero colorante de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el colorante reactivo es un colorante antraquinona de forma:



- 20 en la que el anillo A está sustituido por un grupo reactivo seleccionado de diclorotriazinilo; difluorocloropirimidina; monofluorotriazinilo; monofluoroclorotriazinilo; dicloroquinoxalina; difluorotriazina; monoclorotriazinilo; 2-bromoprop-2-enamido tricolorpirimidina; 2,3-dibromopropanamido, y un grupo reactivo sulfooxietilsulfonilo (-SO₂CH₂CH₂OSO₃Na).
- 25 8. Un polímero colorante de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el anillo A está sustituido por uno o más grupos orgánicos seleccionados de alquilo C1-C8; y SO₃Na.
9. Un polímero colorante de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la antraquinona colorante se selecciona entre Reactivo azul 1; Reactivo azul 2; Reactivo azul 4; Reactivo azul 5; Reactivo azul 6; Reactivo azul 12; Reactivo azul 16; Reactivo azul 19; Reactivo azul 24 ; Reactivo azul 27; Reactivo azul 29; Reactivo azul 36; Reactivo azul 44; Reactivo azul 46 ; Reactivo azul 47; Reactivo azul 49; Reactivo azul 50; Reactivo azul 53; Reactivo azul 55; Reactivo azul 61; Reactivo azul 66; Reactivo azul 68; Reactivo azul 69; Reactivo azul 74; Reactivo azul 86; Reactivo azul 93; Reactivo azul 94; Reactivo azul 101; Reactivo azul 103; Reactivo azul 114; Reactivo azul 117; Reactivo azul 125; Reactivo azul 141; Reactivo azul 142; Reactivo azul 145; Reactivo azul 149; Reactivo azul 155; Reactivo azul 164; Reactivo azul 166; Reactivo azul 177; Reactivo azul 181; Reactivo azul 185; Reactivo azul 188; Reactivo azul 189; Reactivo azul 206; Reactivo azul 208; Reactivo azul 246; Reactivo azul 247; Reactivo azul 258; Reactivo azul 261; Reactivo azul 262; Reactivo azul 263; Reactivo azul 172; Reactivo violeta 22; Reactivo violeta 31; y Reactivo violeta 34.
- 30 10. Una composición para el lavado de ropa que comprende del 0,001 al 2,0 % en peso del polímero colorante como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y del 2 al 70 % en peso de tensioactivo.
- 35 11. Un procedimiento doméstico para tratar un textil, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- 40 (i) tratar un textil con una solución acuosa del polímero colorante como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, comprendiendo la solución acuosa de 10 ppb a 5000 ppm del polímero colorante, y de 0,0 g/l a 6 g/l de un tensioactivo; y
- (ii) opcionalmente enjuagar y secar el textil.
- 45 12. Un procedimiento doméstico para tratar un textil de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la solución acuosa comprende de 0,2 a 4 g/l de un tensioactivo.

13. Un procedimiento doméstico para tratar un textil de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, en el que la solución acuosa comprende un agente fluorescente en el intervalo de 0,0001 g/l a 0,1 g/l.