

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 329**

51 Int. Cl.:

**D06P 1/00** (2006.01)

**C09B 69/10** (2006.01)

**C11D 3/40** (2006.01)

**C11D 3/37** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2012 PCT/EP2012/059931**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12163871**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2012 E 12725363 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2714985**

54 Título: **Composición detergente líquida que contiene polímero colorante**

30 Prioridad:

**01.06.2011 EP 11168501**

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

**06.06.2018**

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:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 671 329 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 detergente líquida que contiene polímero colorante

**5 Campo de la invención**

La presente invención de refiere a polímeros colorante y su uso en composiciones detergentes de lavandería líquidas.

**10 Antecedentes de la invención**

Los documentos WO 2010/102861 (Unilever), WO 2010/142503 (Unilever), WO 2010/145887 (Unilever) y WO 2010/149484 (Unilever) divulgan formulaciones de lavandería que contienen colorantes sin carga, catiónicos o catiónicos unidos a polímeros orgánicos para blanquear telas.

15 Los documentos WO 2006/045375 (Unilever), WO 2008/087497 (Procter & Gamble) y WO 2011/011799 (Procter & Gamble) divulgan formulaciones de lavandería que contienen colorantes azoicos de tiofeno unidos a poli(óxidos de alquileno).

**20 Sumario de la invención**

En una formulación detergente líquida, la aplicación neta de los productos para telas teñidas puede conducir a coloraciones azules no deseadas que aparecen a partir de colorante-polímero sustantivo de telas en el producto.

25 Se ha encontrado que la coloración no deseada en una formulación líquida que comprende un polímero colorante se reduce al disminuir el nivel de moléculas pequeñas que comprenden el mismo cromóforo que está presente en el polímero colorante.

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

30 (i) de 2 a 60% p de tensioactivo;

(ii) de 0,001 a 5% p de un polímero colorante, en que el polímero colorante se puede obtener haciendo reaccionar un colorante azul o violeta que contiene un grupo NH<sub>2</sub> con un polímero para formar un enlace covalente a través del grupo NH<sub>2</sub> reaccionado del colorante azul o violeta y teniendo el polímero colorante al menos 3 unidades iguales repetidas de óxido de alquileno en la cadena; y

40 (iii) hasta 1% p de un colorante no unido azul y/o violeta, en que la relación en peso del polímero colorante al colorante azul no unido y/o violeta no unido en el detergente de lavandería líquido es de 10000:1 a 5:1, teniendo el colorante azul no unido y/o violeta no unido de 0 a 2 unidades iguales repetidas de óxido de alquileno en una cadena y teniendo el colorante no unido la misma estructura del cromóforo covalentemente unido al polímero colorante.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método doméstico para tratar una materia textil, comprendiendo el método las etapas de:

45 (i) tratar una materia textil con una solución acuosa de la composición de tratamiento de lavandería, comprendiendo la solución acuosa de 100 ppb a 5000 ppm del polímero colorante y de 0,2 g/l a 3 g/l de un tensioactivo; y

50 (ii) opcionalmente, aclarar y secar la materia textil.

**Descripción detallada de la invención****EL POLÍMERO COLORANTE**

55 El polímero colorante es de color azul o violeta. A este respecto, el color azul o violeta es proporcionado a la ropa para proporcionar un ángulo de tono de 230 a 345, más preferentemente de 265 a 330, lo más preferentemente de 270 a 300. La ropa usada es una sábana de algodón no tejida no mercerizada blanca blanqueada.

60 Un polímero colorante comprende un colorante orgánico azul o violeta covalentemente unido a un polímero, teniendo el polímero al menos 3 unidades repetidas covalentemente unidas unas a otras, en que cada unidad contiene al menos 2 átomos de carbono. En la síntesis de los polímeros colorantes no unidos están presentes a menudo colorantes orgánicos azules o violetas no unidos en una mezcla con el producto de colorante-polímero final. El colorante no unido es un colorante que no está covalentemente unido a un polímero que tiene al menos 3 unidades repetidas. Aparte de la unión al polímero, el resto del colorante en el colorante no unido y el colorante-polímero son iguales.

Preferentemente, el polímero colorante tiene una solubilidad en agua para agua desmineralizada a 20°C de al menos 0,1 mg/l, más preferentemente al menos 1 mg/l.

5 La relación en peso del polímero colorante respecto al colorante azul no unido o violeta no unido en el detergente de lavandería líquido es de 10000:1 a 5:1.

El polímero colorante no es obtenido inmovilizando un colorante reactivo a un polímero. Los colorantes reactivos son una clase bien conocida de colorantes.

10 El cromóforo del colorante azul o violeta se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en: azoico; antraquinona; ftalocianina; tiofendioxazina y trifenilmetano.

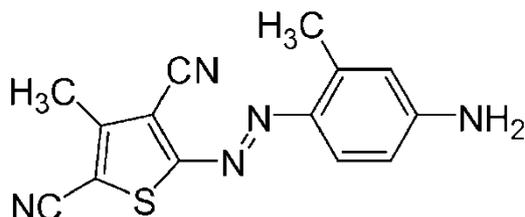
Los polímeros colorantes son:

15 Polímeros colorantes de NH<sub>2</sub>

El polímero colorante se puede obtener haciendo reaccionar un colorante que contiene un grupo NH<sub>2</sub> con un polímero. Preferentemente, el NH<sub>2</sub> está covalentemente unido a un anillo aromático del colorante. El colorante no unido se forma cuando el colorante no reacciona con el polímero.

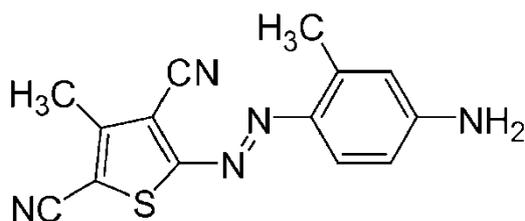
20 Los colorantes preferidos que contienen grupos -NH<sub>2</sub> para estar reacciones se seleccionan entre: acid violet 1; acid violet 3; acid violet 6; acid violet 11; acid violet 13; acid violet 14; acid violet 19; acid violet 20; acid violet 36; acid violet 36:1; acid violet 41; acid violet 42; acid violet 43; acid violet 50; acid violet 51; acid violet 63; acid violet 48; acid blue 25; acid blue 40; acid blue 40:1; acid blue 41; acid blue 45; acid blue 47; acid blue 49; acid blue 51; acid blue 53; acid blue 56; acid blue 61; acid blue 61:1; acid blue 62; acid blue 69; acid blue 78; acid blue 81:1; acid blue 92; acid blue 96; acid blue 108; acid blue 111; acid blue 215; acid blue 230; acid blue 277; acid blue 344; acid blue 117; acid blue 124; acid blue 129; acid blue 129:1; acid blue 138; acid blue 145; direct violet 99; direct violet 5; direct violet 72; direct violet 16; direct violet 78; direct violet 77; direct violet 83; food black 2; direct blue 33; direct blue 41; direct blue 22; direct blue 71; direct blue 72; direct blue 74; direct blue 75; direct blue 82; direct blue 96; direct blue 110; direct blue 111; direct blue 120; direct blue 120:1; direct blue 121; direct blue 122; direct blue 123; direct blue 124; direct blue 126; direct blue 127; direct blue 128; direct blue 129; direct blue 130; direct blue 132; direct blue 133; direct blue 135; direct blue 138; direct blue 140; direct blue 145; direct blue 148; direct blue 149; direct blue 159; direct blue 162; direct blue 163; food black 2; food black 1, en los que el grupo amido está sustituido con NH<sub>2</sub>; Basic Violet 2; Basic Violet 5; Basic Violet 12; Basic Violet 14; Basic Violet 8; Basic Blue 12; Basic Blue 16; Basic Blue 17; Basic Blue 47; Basic Blue 99; disperse blue 1; disperse blue 5; disperse blue 6; disperse blue 9; disperse blue 11; disperse blue 19; disperse blue 20; disperse blue 28; disperse blue 40; disperse blue 56; disperse blue 60; disperse blue 81; disperse blue 83; disperse blue 87; disperse blue 104; disperse blue 118; disperse violet 1; disperse violet 4, disperse violet 8, disperse violet 17, disperse violet 26; disperse violet 28; solvent violet 26; solvent blue 12; solvent blue 13; solvent blue 18; solvent blue 68 y solvent blue 76.

40 Otros colorantes preferidos se seleccionan entre colorantes monoazoicos que contienen un grupo fenilo directamente unido al grupo azo, en que el grupo fenilo tiene grupos NH<sub>2</sub> covalentemente unidos al mismo. Por ejemplo, un colorante de tiofeno monoazoico es:



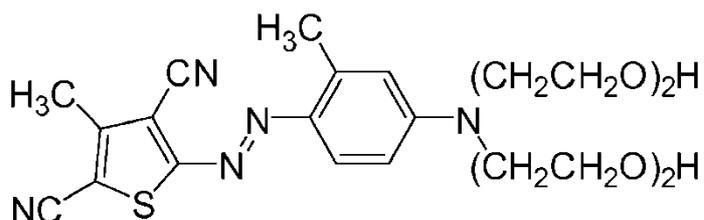
50 La cadena polímera se selecciona entre poli(óxidos de alquileo). La cadena polímera puede portar grupos aniónicos o catiónicos. Ejemplos de cadenas de poli(óxido de alquileo) incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de glicidol, óxido de butileno y sus mezclas.

El colorante no unido es un colorante que no ha reaccionado para formar un polímero, por ejemplo:



que no tiene unidades repetidas.

5 Otro ejemplo de colorante no unido es:



que tiene dos unidades repetidas de  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ .

10 Ejemplos preferidos de óxidos de alquileo son:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  y  $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO}-$ . Lo más preferentemente,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ .

15 Un colorante con colorante- $\text{NH}_2$  o colorante- $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  no tiene unidades repetidas de óxido de alquileo.

Un colorante con colorante- $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  en el que  $n = 0$  no tiene unidades repetidas de óxido de alquileo. Cuando  $n = 1$ , el colorante tiene 1 unidad de óxido de alquileo. Cuando  $n = 2$ , el colorante tiene 2 unidades repetidas de óxido de alquileo. Cuando  $n = 3$ , el colorante tiene 3 unidades repetidas de óxido de alquileo.

20 Un colorante con colorante- $\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$  en el que  $n = 0$  no tiene unidades repetidas de óxido de alquileo. Cuando  $n = 1$ , el colorante tiene 1 unidad de óxido de alquileo. Cuando  $n = 2$ , el colorante tiene 2 unidades repetidas de óxido de alquileo. Cuando  $n = 3$ , el colorante tiene 3 unidades repetidas de óxido de alquileo.

25 Las unidades repetidas del polímero son unidades repetidas contiguas. Como se indica anteriormente, la valencia de N del colorante- $\text{NH}_2$  puede portar un grupo que tenga unidades repetidas contiguas o dos grupos que tengan unidades repetidas contiguas.

El polímero colorante tiene preferentemente de 3 a 100 unidades de EO repetidas, más preferentemente de 3 a 10 unidades repetidas de EO y, lo más preferentemente, de 3 a 7 unidades repetidas de EO.

30 La separación de un colorante que tiene menos de 3 unidades repetidas de óxido de alquileo del polímero colorante que tiene más de 3 unidades de óxido de alquileo se puede hacer, por ejemplo, mediante titulación, cromatografía preparativa o HPLC. Alternativamente, las unidades repetidas de óxido de alquileo que tienen más de 3 unidades de óxido de alquileo pueden ser directamente conectados al colorante reactivo, lo que anula la necesidad de aplicar una etapa de purificación del colorante para separar polímero colorante con menos de 3 unidades repetidas de óxido de alquileo.

### TENSIOACTIVO

40 La composición comprende entre 2 y 60% p de un tensioactivo, lo más preferentemente entre 10 y 30% p. En general, los tensioactivos no iónicos o aniónicos del sistema tensioactivo se pueden escoger entre los tensioactivos descritos en la publicación "Surface Active Agents" Vol. 1, de Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 por Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicada por la entidad Manufacturing Confectioners Company o en la publicación "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2nd Edn., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente, los tensioactivos usados son saturados.

Los compuestos de detergentes no iónicos adecuados que pueden ser usados incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, amidas o alquil-fenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno solo o con óxido de propileno. Los compuestos de detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{22}$ -fenol-óxido de etileno, generalmente de 5 a 25 EO, es decir, de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes alifáticos de  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{18}$  primarios o secundarios, lineales o ramificados, con

óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 EO.

5 Los compuestos detergentes aniónicos adecuados son habitualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, siendo usado el término alquilo para incluir la parte alquílica de radicales acilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquil-sulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes grasos de C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub>, producidos, por ejemplo, a partir de aceite de sebo o de coco, alquil-benceno C<sub>9</sub> a C<sub>20</sub>-sulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil secundario lineal-benceno C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub>-sulfonatos de sodio; y alquil-gliceril-éter-sulfatos de sodio, especialmente los éteres de los  
10 alcoholes superiores derivados de aceite de sebo o coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquil-benceno C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub>-sulfonatos de sodio y alquil C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>-sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos como los descritos en el documento EP-A-328177 (Unilever), que muestran resistencia a la desalación, los tensioactivos de alquil-poliglicósidos descritos en el documento EP-A-070074, y alquil-monoglicósidos.

15 Los sistemas tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos como detergentes aniónicos con no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos indicados en el documento EP-A-346995 (Unilever). Es especialmente preferido un sistema tensioactivo que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario de C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub> junto con un etoxilato de 3 a 7 EO DE un alcohol primario de C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub>.

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

25 En otro aspecto, que es también preferido, el tensioactivo puede ser catiónico, como cuando la formulación es un acondicionador de telas.

Para facilitar su uso, la formulación es envasada preferentemente en tamaños de envasado de 0,5 a 5 kg.

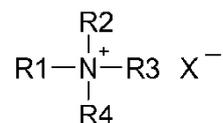
### 30 COMPUESTO CATIÓNICO

Cuando la presente invención se usa como un acondicionador de telas, es necesario que contenga 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 alquílica de C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>.

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



45 en la que R1 es una cadena de alquilo o alquenoilo de C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>; R2, R3 y R4 se seleccionan independientemente entre cadenas alquílicas de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y X<sup>-</sup> es un anión compatible. Un compuesto preferido de este tipo es el compuesto de amonio cuaternario bromuro de cetil-trimetil-amonio cuaternario.

50 Una segunda clase de materiales para ser usados en la presente invención son el amonio cuaternario de la estructura anterior en la que R1 y R2 se seleccionan independientemente entre una cadena de alquilo o alquenoilo de C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>; R3 y R4 se seleccionan independientemente entre cadenas alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y X<sup>-</sup> es un anión compatible.

Una composición según la reivindicación 1 en el que la relación de (ii) material catiónico a (iv) tensioactivo aniónico es de al menos 2:1.

55 Otros compuestos de amonio cuaternario adecuados se describen en el documento EP 0.239.910 (Procter and Gamble).

Es preferido que la relación de tensioactivo catiónico a no iónico sea de 1:100 a 50:50, más preferentemente de 1:50 a 20:50.

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

La composición comprende opcionalmente una silicona.

#### MEJORADOR DE LA DETERGENCIA

- 5 Pueden estar presentes adecuadamente uno o más mejoradores de la detergencia en la composición detergente líquida de la invención.

10 Ejemplos de mejoradores de la detergencia orgánicos adecuados, cuando están presentes, incluyen los poliacetales, carboxilatos, policarboxilatos, poliacetil-carboxilatos, carboximetiloxisuccinatos, carboximetiloximalonatos de metales alcalinos, amonio y amonio sustituido, sales de ácido etileno-diamino-N,N-disuccínico, poliepoxisuccinatos, oxidiacetatos, sales de ácido trietileno-tetraamino-hexaacético, diacetatos o dipropionatos de N-alquilimino-diacetales, sales de ácidos alfa-sulfo-grasos, sales de ácido dipicolínico, polisacáridos oxidados, polihidroxisulfonatos y sus mezclas.

- 15 Ejemplos específicos incluyen sales de sodio, potasio, litio, amonio y amonio sustituido de ácido etilendiamino-tetraacético, ácido nitrilo-triacético, ácido oxidisuccínico, ácido melítico, ácidos benceno-policarboxílicos y ácido cítrico, tartrato-mono-succinato y tartrato-di-succinato.

20 Ejemplos de materiales mejoradores de la detergencia secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos, como ácido etileno-diamino-tetraacético.

#### AGENTE FLUORESCENTE

25 La composición comprende preferentemente un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes son bien conocidos y muchos de estos agentes fluorescentes están disponibles en el comercio. Habitualmente, estos agentes fluorescentes son suministrados y usados en la 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 0,005 a 2% p, más preferentemente de 0,01 a 0,1% p. Las clases preferidas de fluorescentes son: compuesto de di-estiril-bifenilo, por ejemplo, Tinopal (marca registrada) CBS-X, compuestos de ácido diamino-estilbeno-disulfónico, por ejemplo, Tinopal DMS pure Xtra y Blancophor (marca registrada) HRH y compuesto de pirazolina, por ejemplo, Blancophor SN. Los fluorescentes preferidos son: 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-nafto[1,2-d]triazol de sodio, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxiethyl)amino-1,3,5-triazin-2-il]amino]estilbeno-2,2'-disulfonato de disodio, 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]amino]estilbeno-2,2'-disulfonato de disodio y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de disodio.

35 Se prefiere que la solución acuosa usada en el método tenga un fluorescente presente. Cuando está presente un fluorescente en la solución acuosa usada en el método, 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

40 Preferentemente la composición comprende un perfume. el perfume está preferentemente en el intervalo de 0,001 a 3% p, lo más preferentemente de 0,1 a 1% p. Muchos ejemplos adecuados de perfumes se proporcionan en las entidades CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, publicado por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80th Annual Edition, publicado por Schnell Publishing Co.

50 El habitual que esté presente una pluralidad de componentes de perfumes en una formulación. En las composiciones de la presente invención está prefisto que haya cuatro o más, preferentemente cinco o más, más preferentemente seis o más o incluso siete o más componentes de perfumes diferentes.

55 En las mezclas de perfumes preferentemente de 15 a 25% p son aceites esenciales. Los aceites esenciales se definen por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Los aceites esenciales preferidos se seleccionan entre aceites cítricos, linalool, acetato de linalilo, lavanda, dihidromercenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

El perfume y el aceite esencial pueden ser usados para acentuar la ventaja de blancura de la invención.

60 Es preferido que la composición de tratamiento de lavandería de la invención no contenga un blanqueador de peroxígeno, por ejemplo, percarbonato de sodio, perborato de sodio o un perácido.

#### POLÍMEROS

65 La composición puede comprender uno o más de otros polímeros. Ejemplos son carboximetilcelulosa, polietilenglicol, poli(alcohol vinílico), policarboxilatos como poliacrilatos, copolímeros de ácido lameico/acrílico y copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

Los polímeros presentes para evitar el depósito de colorantes, por ejemplo, polivinilpirrolidona, poli(vinilpiridina-N-óxido) y polivinilimidazol están preferentemente ausentes de la formulación.

5 ENZIMAS

Se prefiere que estén presentes una o más enzimas en una composición de la invención y cuando se pone en práctica un método de la invención.

10 Preferentemente, el nivel de cada enzima es de 0,0001% p a 0,1% p de proteína.

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

15 Las lipasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o de origen fúngico. Están incluidos los mutantes químicamente modificados o tratados por ingeniería de proteínas. Ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), por ejemplo, *H. Lanuginosa* (%. *lanuginosus*) como se describe en los documentos EP 258068 y EP 305216 o de *H. insolens* como se describe en el documento WO 96/13580, una pseudomonas lipasa, por ejemplo de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (documento EP 218272), *P. cepacia* (documento EP 331376), *P. stutzeri* (documento GB 1.372.034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas sp. cepa 705* (documentos WO 95/06720 y WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (documento WO 96/12012), una *Bacillus* lipasa, por ejemplo de *B. subtilis* (Dartois et al. (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (documento JP 64/744992) o *B. pumilus* (documento WO 91/16422).

25 Otros ejemplos son variantes de lipasas como los descritos en los documentos WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407225, EP 260105, 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.

30 Las enzimas de lipasas disponibles en el comercio preferidas incluyen Lipolase® y Lipolase Ultra®, Lipex®, Lipoclean® (Novozymes A/S).

El método de la invención se puede llevar a cabo en presencia de fosfolipasas clasificada como EC 3.1.1.4 y/o EC 3.1.1.32. Como se usa en la presente memoria descriptiva, el término fosfolipasas es una enzima que tiene una actividad hacia fosfolípidos.

35 Los fosfolípidos, como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una posición externa (sn-1) y el medio (sn-2) y esterificado con ácido fosfórico en la tercera posición; el ácido fosfórico, a su vez, puede ser esterificado a un amino-alcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de fosfolípidos. Se pueden distinguir diversos tipos de actividad de fosfolipasa, que incluyen fosfolipasas Z1 y A2, que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar un lisofosfolípido y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso restante en un lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacil-glicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

45 La enzima y el colorante oscurecedor pueden mostrar alguna interacción y deben ser escogidos de forma que esta interacción no sea negativa. Algunas interacciones negativas pueden ser evitadas mediante encapsulación de uno u otro enzima o colorante oscurecedor y/o otra segregación en el producto.

50 Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. El preferido el origen microbiano. Están incluidos los mutantes químicamente modificados o tratados por ingeniería de proteínas. La proteasa puede ser una proteasa de serina o metalo-proteasa, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa de tipo tripsina. Las enzimas proteasas disponibles en el comercio preferidas 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.).

55 El método de la invención se puede llevar a cabo en presencia de cutinasa, clasificada en EC 3.1.1.74. La cutinasa usada según la invención puede ser de cualquier origen. Preferentemente, las cutinasas son de origen microbiano, en particular de origen bacteriano o fúngico o de levaduras.

60 Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidos mutantes químicamente modificados o tratados por ingeniería de proteínas. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas alfa-amilasas obtenidas a partir de *Bacillus*, por ejemplo, una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita más en 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 comercio son are Duramyl®, Termamyl®, Termamyl Ultra®, Natalase®, Stainzyme®, Fungamyl® y BAN® (Novozymes A/S), Rapidase® y Purastar® (de la empresa Genencor International Inc.).

65

Las celulasas adecuadas incluyen las de origen bacteriano o fúngico. Están incluidos mutantes modificados o tratados por ingeniería de proteínas. Las celulasas adecuadas incluyen 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 comercio incluyen Celluclean® Celluzyme®, Carezyme®, Endolase®, Renozyme® (Novozymes A/S), Clazinase® y Puradax HA® (Genencor International Inc.) y KAC-500(B)® (Kao Corporation).

Las peroxidadas adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Están incluidos mutantes químicamente modificados o tratados por ingeniería de proteínas. Ejemplos de peroxidadas útiles incluyen las peroxidadas de *Coprinus*, por ejemplo, *C. cinereus* y sus variantes, como las descritas en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidadas disponibles en el comercio incluyen Guardzyme® y Novozym® 51004 (Novozymes A/S).

### ESTABILIZADORES DE ENZIMAS

Cualquier enzima presente en la composición puede ser estabilizada usando agentes estabilizantes convencionales, por ejemplo, un poliol 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 como ácido 4-formilfenil-borónico y la composición puede ser formulada como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

El artículo indefinido "uno" o "una" y su correspondiente artículo definido "el" o "la", como se usan en la presente memoria descriptiva, significan al menos uno o más de uno, salvo que se especifique otra cosa.

Los pesos moleculares medios se refieren a pesos moleculares medios ponderales.

### **Parte experimental**

#### Ejemplo 1

Se creó un detergente de lavandería que contenía 9% p de tensioactivo de alquil lineal-benceno-sulfonato y 9% p de un tensioactivo no iónico (alquil C14-C15-7-etoxilato), y el resto agua y colorantes.

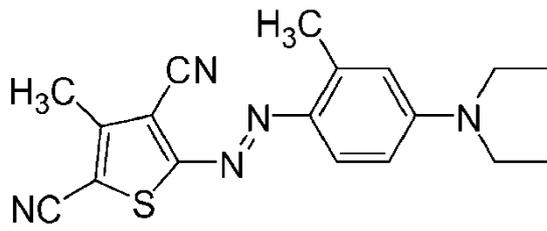
Se añadió colorante a la formulación de forma que la formulación contuviera 0,004% p del colorante. El colorante estaba presente en forma de colorante no unido o como un colorante-polímero en el que el colorante está covalentemente unido a una cadena de polietilenglicol.

Se colocó 1 ml del detergente de lavandería en tela de nilón-elastona blanca (80:20) y se dejó durante 30 minutos, para simular un contacto neto del producto con la tela. La ropa se agitó seguidamente en agua desmineralizada durante 30 minutos a una relación de líquido a ropa de 100:1 y se secó. La zona coloreada dejada por el detergente se midió usando un reflectómetro y el alcance de la coloración se expresó como el valor  $\Delta E$  relativo a la ropa tratada de la misma manera, pero con el detergente sin colorante alguno presente.

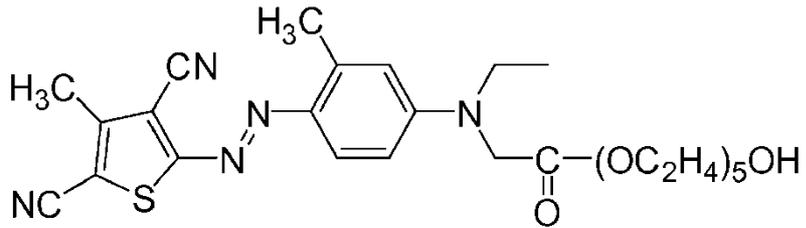
El experimento se repitió cambiando la fracción de colorante no unido y colorante covalentemente unido (colorante-polímero). Los resultados se muestran a continuación.

% colorante no unido	Coloración $\Delta E$
0	3,3
10	3,2
25	4,9
50	5,9

A niveles de 25 y 50% p el colorante no unido aumenta la coloración. La estructura del colorante no unido es:



La estructura del colorante unido es:



**REIVINDICACIONES**

1. Una composición detergente de lavandería líquida, que comprende:

5 (i) de 2 a 60% p de tensioactivo;

(ii) de 0,001 a 5% p de un polímero colorante, en que el polímero colorante se puede obtener haciendo reaccionar un colorante azul o violeta que contiene un grupo NH<sub>2</sub> con un polímero para formar un enlace covalente a través del grupo NH<sub>2</sub> reaccionado del colorante azul o violeta y teniendo el polímero colorante al menos 3 unidades iguales repetidas de óxido de alquileno en una cadena; y  
10

(iii) hasta 1% p de un colorante no unido azul y/o violeta, en que la relación en peso del polímero colorante al colorante azul no unido y/o violeta no unido en el detergente de lavandería líquido es de 10000:1 a 5:1, teniendo el colorante azul no unido y/o violeta no unido de 0 a 2 unidades iguales repetidas de óxido de alquileno en una cadena y teniendo el colorante no unido la misma estructura del cromóforo covalentemente unido al polímero colorante.  
15

2. Una composición de lavandería líquida según la reivindicación 1, en la que la relación en peso del polímero colorante respecto al colorante azul no unido o violeta no unido en la composición de lavandería líquida es de 1000:1 a 10:1.  
20

3. Una composición de lavandería líquida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las unidades repetidas son óxido de etileno.

4. Una composición de lavandería líquida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el cromóforo del colorante azul o violeta se selecciona entre el grupo que consiste en: azoico, antraquinona, ftalocianina, trifendioxazina y trifenilmetano.  
25

5. Una composición de lavandería líquida según la reivindicación 4, en la que el cromóforo es tiofeno-azo.

30 6. Un método doméstico para tratar una materia textil, comprendiendo el método las etapas de:

(i) tratar una materia textil con una solución acuosa de la composición de tratamiento de lavandería como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo la solución acuosa de 100 ppb a 5000 ppm del polímero colorante y de 0,2 g/l a 3 g/l de un tensioactivo; y  
35

(ii) opcionalmente, aclarar y secar la materia textil.

7. Un método doméstico para tratar una materia textil según la reivindicación 6, en el que la solución acuosa comprende un fluorescente en el intervalo de 0,0001 g/l a 0,1 g/l.