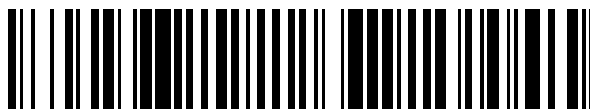


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 768**

51 Int. Cl.:

C11D 1/72	(2006.01) C11D 11/00	(2006.01)
C11D 1/14	(2006.01)	
C11D 1/83	(2006.01)	
C11D 3/37	(2006.01)	
C11D 3/42	(2006.01)	
C11D 1/22	(2006.01)	
C11D 1/29	(2006.01)	
C11D 1/722	(2006.01)	
C11D 1/831	(2006.01)	
C11D 3/40	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2016** **PCT/EP2016/052829**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016** **WO16128466**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2016** **E 16703792 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018** **EP 3256558**

54 Título: **Composición líquida de lavado de ropa**

30 Prioridad:

13.02.2015 EP 15155022

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

05.03.2019

73 Titular/es:

UNILEVER NV (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

BATCHELOR, STEPHEN, NORMAN;
BIRD, JAYNE, MICHELLE y
TYNAN, MATTHEW

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 702 768 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición líquida de lavado de ropa

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones líquidas de lavado de ropa que incorporan polímeros de tinte y mezclas de tensioactivos.

Antecedentes de la invención

Se usan detergentes líquidos basados en tensioactivos aniónicos mezclados con tensioactivos no iónicos para el lavado doméstico de prendas de vestir.

Los documentos WO 2015/039977 y WO 2015/110291 dan a conocer polímero de tinte azul o violeta, que comprende una polietilenimina unida covalentemente a un tinte reactivo, teniendo la polietilenimina desde 6 hasta 1000000 átomos de nitrógeno, en el que desde el 20 hasta el 95% en moles de la totalidad de los protones de los átomos de nitrógeno de amina primaria y secundaria de la polietilenimina no sustituida están sustituidos por grupos alcohol iso-propílico o alcohol etílico. Tales polímeros de tinte se depositan en las prendas de vestir en condiciones de lavado y de ese modo blanquean el material textil por medio de un efecto de tonalidad.

Existe la necesidad de mejorar la eficacia de deposición de tales polímeros de tinte a partir de detergentes líquidos que contienen tensioactivos aniónicos/no iónicos.

Sumario de la invención

La eficacia de deposición del polímero de tinte se aumenta mediante inclusión de un alto nivel de tensioactivo de alquil éter sulfonato.

En un aspecto la presente invención proporciona formulación de detergente líquido de lavado de ropa que comprende:

(i) desde el 5 hasta el 70% en peso de una mezcla de tensioactivo aniónico y no iónico, en la que la fracción (% en peso de aniónico)/(% en peso de no iónico) es de al menos 1 y los tensioactivos aniónicos se eligen de manera que la fracción (% en peso de alquil éter sulfato)/(% en peso de tensioactivo aniónico total) es de al menos 0,5 y el alquil éter sulfato tiene al menos 2,0 EO (preferiblemente de 2,5 a 3,5 EO); y,

(ii) desde el 0,001 hasta el 2,0% en peso de un polímero de tinte, comprendiendo el polímero de tinte una polietilenimina unida covalentemente a un tinte reactivo, teniendo la polietilenimina desde 6 hasta 1000000 átomos de nitrógeno de amina, en el que desde el 20 hasta el 98% en moles de la totalidad de los protones de los átomos de nitrógeno de amina primaria y secundaria de la polietilenimina no sustituida están sustituidos por grupos seleccionados de alcohol etílico y alcohol isopropílico.

En otro aspecto la presente invención proporciona un método de lavado de ropa doméstico, comprendiendo el método las etapas de:

(i) lavar la ropa con una disolución acuosa de la formulación de detergente líquido tal como se define en el presente documento, comprendiendo la disolución acuosa desde 10 ppb hasta 5000 ppm del polímero de tinte; y desde 0,1 g/l hasta 6 g/l de la mezcla de tensioactivos; y,

(ii) opcionalmente aclarar y secar la ropa.

Todo el % en peso (% en p) de tensioactivos aniónicos se calcula como sus sales de sodio. Por ejemplo si se añade el 8,0% en peso de ácido alquilbencenosulfónico lineal C13 a una formulación, esto corresponde a un valor del 8,5% en peso cuando se expresa como la sal de sodio.

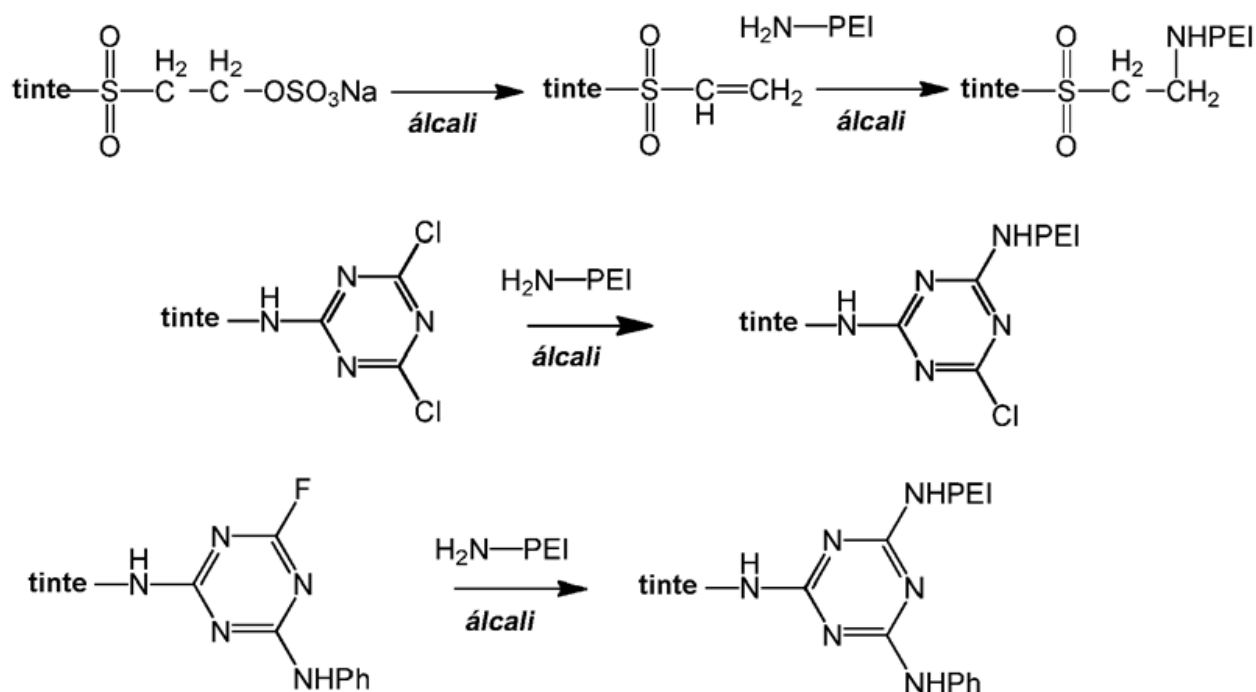
Descripción detallada de la invención**Tinte**

El tinte reactivo es azul o violeta. La deposición de tintes azules o violetas en materiales textiles potencia la percepción de blancura de materiales textiles blancos.

Muchos tintes reactivos se enumeran en el Colour Index (Society of Dyers and Colourists/American Association of Textile Chemists and Colorists). Se comentan tintes reactivos en Industrial Dyes (editado por K. Hunger).

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

5



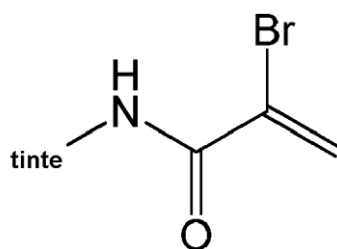
10

Pueden seleccionarse cromóforos de antraquinona, fenazina, trifenodioxazina, mono-azoico, bis-azoico, poliazoico, formazán y ftalocianina.

El grupo reactivo se selecciona preferiblemente de grupos reactivos heterocíclicos; 2-bromoprop-2-enamido; 2,3-dibromopropanamido; y un grupo reactivo sulfoxiethylsulfonilo ($-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$).

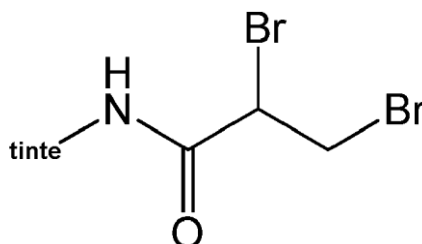
15

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



20

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



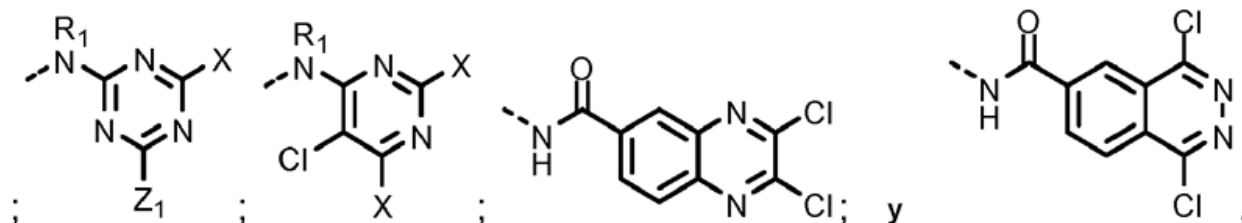
25

Los grupos reactivos heterocíclicos son preferiblemente anillos aromáticos que contienen nitrógeno unidos a un halógeno o un grupo amonio, que reaccionan con grupos NH₂ o NH de los polímeros para formar un enlace covalente. Se prefiere el halógeno. Grupos reactivos heterocíclicos más preferidos son diclorotriazinilo, difluorocloropirimidina, monofluorotriazinilo, monofluoroclorotriazinilo, dicloroquinoxalina, difluorotriazina,

monoclorotriazinilo y tricloropirimidina.

El grupo reactivo puede unirse al cromóforo de tinte mediante un espaciador de alquilo, por ejemplo: tinte-NH-CH₂CH₂-grupo reactivo.

Grupos reactivos heterocíclicos especialmente preferidos son:



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

X se selecciona de F o Cl.

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

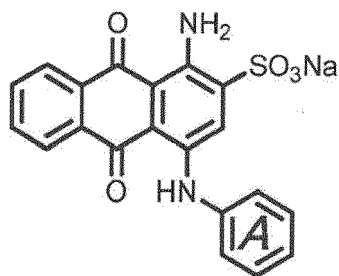
Cuando X = F, Z₁ se selecciona de -NR₂R₃

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

El tinte reactivo se selecciona preferiblemente de tintes mono-azoico, bis-azoico y antraquinona, lo más preferiblemente tintes de antraquinona.

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

Una estructura de tinte de antraquinona más preferida es:



Donde el anillo A está sustituido con un grupo reactivo. Preferiblemente 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 sulfooxietilsulfonilo (-SO₂CH₂CH₂OSO₃Na).

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

Tintes de antraquinona reactivos preferidos son: azul reactivo 1; azul reactivo 2; azul reactivo 4; azul reactivo 5; azul reactivo 6; azul reactivo 12; azul reactivo 16; azul reactivo 19; azul reactivo 24; azul reactivo 27; azul reactivo 29; azul reactivo 36; azul reactivo 44; azul reactivo 46; azul reactivo 47; azul reactivo 49; azul reactivo 50; azul reactivo 53; azul reactivo 55; azul reactivo 61; azul reactivo 66; azul reactivo 68; azul reactivo 69; azul reactivo 74; azul reactivo 86; azul reactivo 93; azul reactivo 94; azul reactivo 101; azul reactivo 103; azul reactivo 114; azul reactivo 117; azul reactivo 125; azul reactivo 141; azul reactivo 142; azul reactivo 145; azul reactivo 149; azul reactivo 155; azul reactivo 164; azul reactivo 166; azul reactivo 177; azul reactivo 181; azul reactivo 185; azul reactivo 188; azul reactivo 189; azul reactivo 206; azul reactivo 208; azul reactivo 246; azul reactivo 247; azul reactivo 258; azul reactivo 261; azul reactivo 262; azul reactivo 263; azul reactivo 172; violeta reactivo 22; violeta reactivo 31; y violeta reactivo 34.

Los tintes se enumeran según la clasificación del Colour Index (Society of Dyers and Colourists/American Association of Textile Chemists and Colorists).

Tinte rojo reactivo

- 5 Un tinte rojo reactivo puede estar también unido al polímero preferiblemente en una razón molar de 1:100 a 1:4 con el tinte reactivo de antraquinona. Esto proporciona un tono rojo más violeta al polímero. El tinte rojo reactivo es preferiblemente un tinte mono-azoico.

10 Polímero de PEI

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

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

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

El nitrógeno del polímero de tinte puede sustituirse adicionalmente con otros grupos, por ejemplo un grupo alquilo, o un grupo alquilsulfato, o un grupo alquilarilo o un grupo alquilarilsulfato.

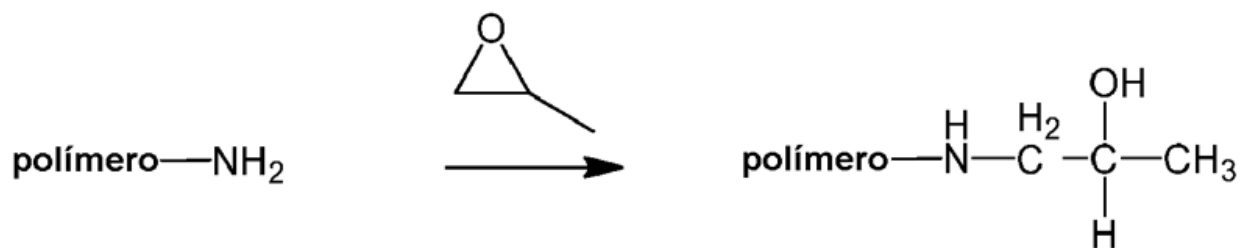
25 Polímero de tinte

- La polietilenimina no sustituida es la polietilenimina antes de la reacción con el tinte reactivo o etoxilación/propoxilación. A partir de una polietilenimina no sustituida se forma una polietilenimina etoxilada/propoxilada (polietilenimina sustituida con grupos alcohol etílico/alcohol isopropílico), esta polietilenimina etoxilada/propoxilada se hace reaccionar después con un tinte reactivo. Alternativamente, una polietilenimina no sustituida se hace reaccionar con un tinte reactivo que se etoxila/propoxila posteriormente. Puede usarse una mezcla de etoxilación y propoxilación.

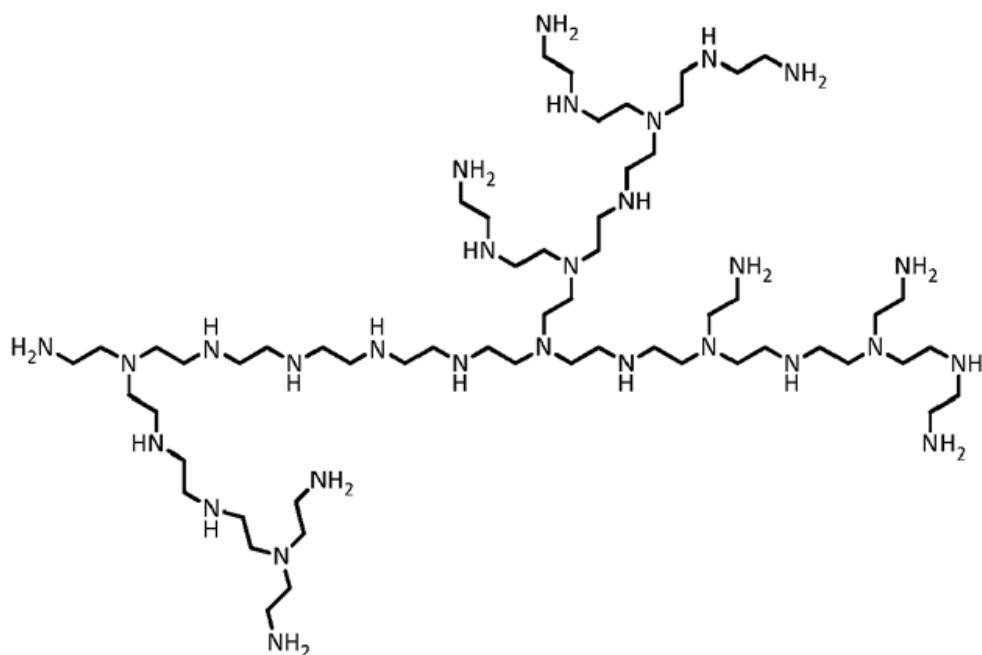
Se prefiere propoxilación.

- 35 A partir de la presente divulgación, es evidente que la etoxilación/propoxilación de la polietilenimina proporciona un sustituyente $-CH_2-CH_2OH/-CH_2-CH(OH)-CH_3$ de manera que la polietilenimina no sustituida se sustituye con grupos alcohol etílico/alcohol isopropílico.

- 40 La propoxilación se consigue preferiblemente mediante la reacción de polímero con óxido de propileno, por ejemplo:



- 45 De una manera similar a la reacción anterior, se usa óxido de etileno para la etoxilación. Una síntesis de ejemplo del polímero de tinte se muestra a continuación

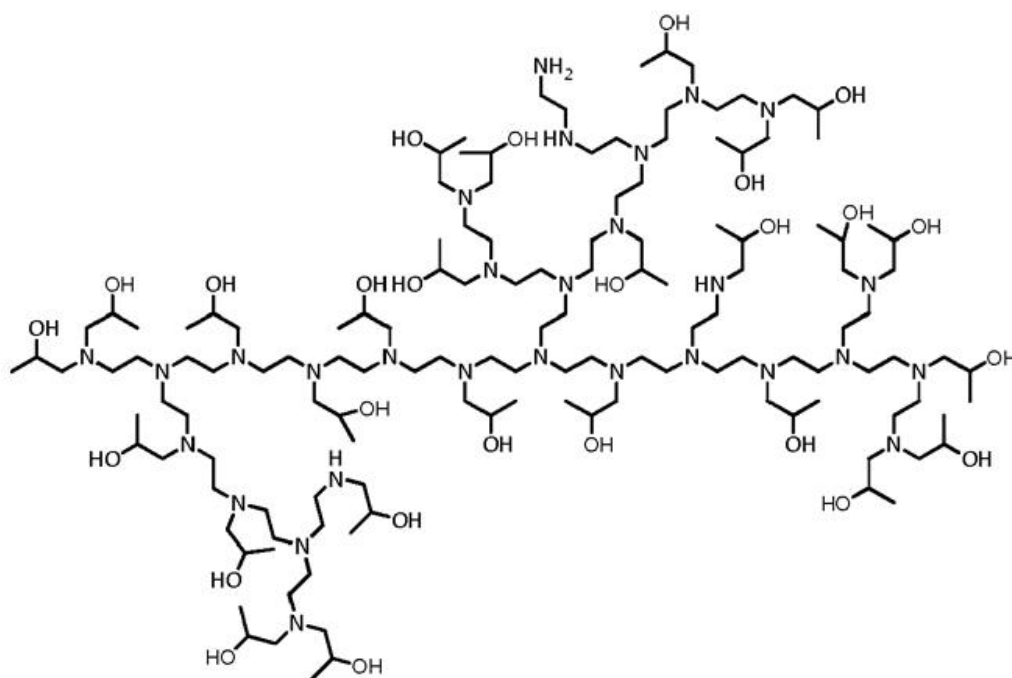


(estructura 1)

Una PEI no sustituida (estructura 1) que contiene 29 átomos de nitrógeno de los que 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 dar la estructura a continuación (estructura 2).

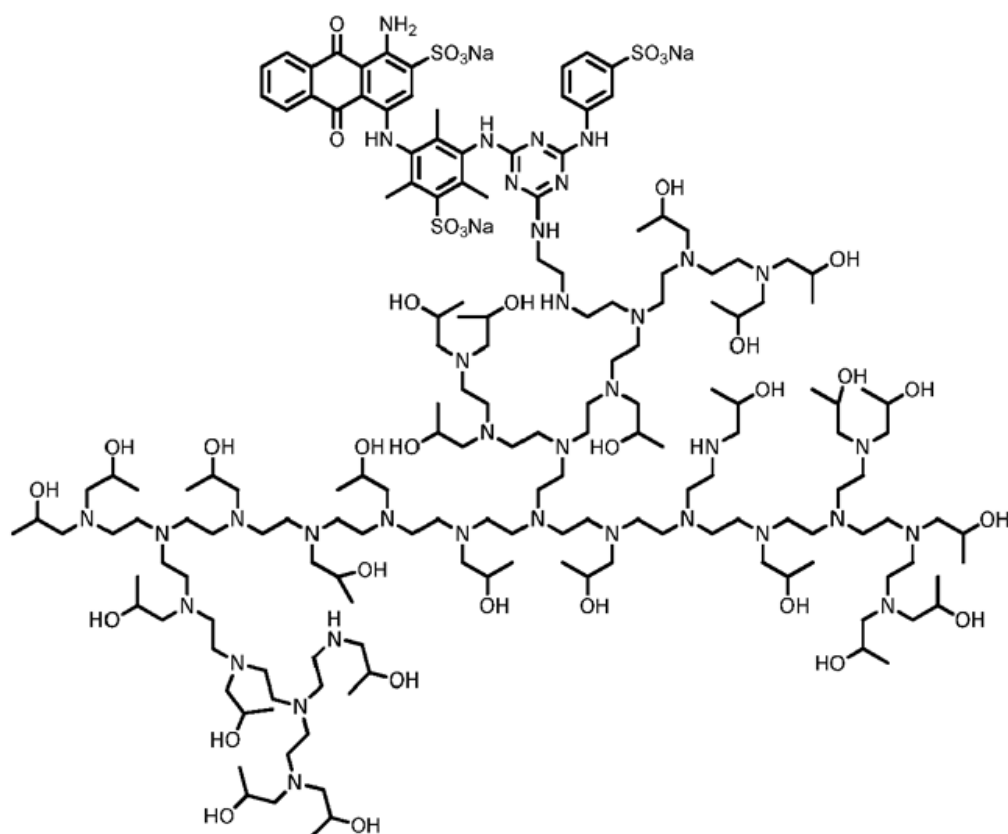
Preferiblemente del 57 al 80% en moles de los protones de los átomos de nitrógeno de amina primaria y secundaria están sustituidos por grupos alcohol etílico o alcohol isopropílico.

- 10 La PEI no sustituida (estructura 1) contenía $(2 \times 9) + (1 \times 13) = 31$ protones de los nitrógenos primarios y secundarios. Cuando se hicieron 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 han reemplazado por grupos alcohol isopropílico (estructura 2).



(estructura 2)

La PEI propoxilada (estructura 2) se hace reaccionar después con 1 equivalente molar del tinte azul reactivo 49 para producir un polímero de tinte preferido (estructura 3) de la invención.



(estructura 3).

En la estructura anterior ilustrada la PEI propoxilada porta un cromóforo de tinte. Los polímeros de tinte pueden portar una pluralidad de tintes reactivos.

5

El grupo reactivo del tinte reactivo reacciona preferiblemente con un grupo NH de la PEI etoxilada/propoxilada.

Preferiblemente el polímero de tinte contiene del 1 al 40% en peso de tinte. En la estructura 3 el peso molecular del polímero de tinte es 3578,7 del que 846,7 es el tinte, el porcentaje en peso de tinte en el polímero de tinte es $846,7/3578,7 \times 100 = 23,65\%$ en peso.

10

Cuando la polietilenimina tiene desde 10 hasta 200, lo más preferiblemente desde 15 hasta 45, átomos de nitrógeno de amina, la razón molar de tinte reactivo con respecto a polímero es preferiblemente de desde 0,8:1 hasta 1,5:1.

15

Tintes reactivos con 2 grupos reactivos pueden reticular el polímero, de modo que se une a 2 cadenas de polímero. Preferiblemente el tinte reactivo se une sólo a un polímero. Preferiblemente el tinte reactivo contiene sólo un grupo reactivo.

Tensioactivo

20

La composición de lavado de ropa comprende desde el 5 hasta el 70% en peso de un tensioactivo, lo más preferiblemente del 10 al 30% en peso. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema de tensioactivos pueden elegirse de los tensioactivos descritos "Surface Active Agents" vol. 1, por Schwartz & Perry, Interscience 1949, vol. 2 por Schwartz, Perry & Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicada por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª edición, Carl Hauser Verlag, 1981. Preferiblemente los tensioactivos tienen cadenas de alquilo saturadas.

25

Los tensioactivos no iónicos adecuados que pueden usarse incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos o amidas con óxidos de alqueno, especialmente óxido de etileno o bien solo o bien con óxido de propileno. Compuestos de detergentes no iónicos preferidos son los productos de condensación de alcoholes lineales o ramificados primarios o secundarios C₈ a C₁₈ alifáticos con óxido de etileno (EO), generalmente de 5 a 40 EO, preferiblemente de 7 EO a 9 EO. Etoxilatos de estirilfenol son también compuestos de detergentes no iónicos preferidos.

35

Tensioactivos aniónicos adecuados que pueden usarse son habitualmente sales de metales alcalinos solubles en

agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la parte de alquilo de radicales acilo superiores. Ejemplos de compuestos de detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes C₈ a C₁₈ superiores, producidos por ejemplo a partir de aceite de sebo o coco, alquil C₉ a C₂₀-bencenosulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil C₁₀ a C₁₅-bencenosulfonatos secundarios lineales de sodio; alquil éter sulfato y alquil gliceril éter sulfatos de sodio, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados de aceite de sebo o coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Pueden usarse sales de amina de los tensioactivos aniónicos.

- 10 Los tensioactivos aniónicos se seleccionan preferiblemente de: alquil éter sulfato (AES); sulfato de alquilo primario PAS, jabón; sulfonato de éster metílico (MES); y alquilbencenosulfonato lineal (LAS).

Lauril éter sulfato de sodio (SLES) es un AES preferido.

- 15 Preferiblemente la fracción (% en peso de aniónico)/(% en peso de no iónico) es de desde 2 hasta 5, más preferiblemente desde 3 hasta 4,5.

Agentes complejantes

- 20 Pueden seleccionarse materiales adyuvantes de 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales precipitantes, 3) materiales de intercambio iónico de calcio y 4) mezclas de los mismos.

Los ejemplos de materiales adyuvantes secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos, tales como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos, tales como ácido etilendiaminatetraacético.

- 25 Agente fluorescente

La composición preferiblemente comprende un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes se conocen bien y muchos de tales agentes fluorescentes están comercialmente disponibles. Habitualmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, los sales de sodio. La cantidad total del agente o agentes fluorescentes usados en la composición es generalmente de desde el 0,005 hasta el 2% en peso, más preferiblemente del 0,01 al 0,5% en peso. Clases preferidas de agente que fluoresce son: compuestos de di-estiril-bifenilo, por ejemplo Tinopal (marca comercial) CBS-X, compuestos de ácido di-aminaestilbenodisulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca comercial) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN. Compuestos de di-estiril-bifenilo son los más preferidos. Agentes que fluorescen preferidos son: 2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol de sodio, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxietil)-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.

- 40 Se prefiere que la disolución acuosa usada en el método tenga un agente que fluoresce presente. Cuando un agente que fluoresce está presente en la disolución acuosa usada en el método está preferiblemente en el intervalo de desde 0,0001 g/l hasta 0,1 g/l, preferiblemente de 0,001 a 0,02 g/l.

Perfume

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

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

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

- 60 Pueden usarse perfume y nota de salida para dar pie al beneficio de blancura de la invención.

Pueden añadirse glicerol y otros agentes para proporcionar al producto la viscosidad deseada.

Polímeros

- 65 La composición puede comprender uno o más polímeros adicionales. Ejemplos son carboximetilcelulosa,

poli(etilenglicol), poli(alcohol vinílico), policarboxilatos tales como poliacrilatos, copolímeros de ácido maleico/acrílico y copolímeros de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

Polímeros presentes para evitar la deposición de tintes, por ejemplo poli(vinilpirrolidona), poli(N-óxido de vinilpiridina) y poli(vinilimidazol), están preferiblemente ausentes de la formulación.

Enzimas

Una o más enzimas están presentes preferiblemente en una composición de lavado de ropa de la invención y cuando se pone en práctica un método de la invención.

Preferiblemente el nivel de cada enzima en la composición de lavado de ropa de la invención es de desde el 0,0001% en peso hasta el 0,1% en peso de proteína.

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

Las lipasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o modificados por ingeniería de proteínas. Los ejemplos de lipasas útiles incluyen lipasas de *Humicola* (sinónimo *Thermomyces*), por ejemplo de *H. lanuginosa* (*T. lanuginosus*) tal como se describen en los documentos EP 258 068 y EP 305 216 o de *H. insolens* tal 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 et al. (1993), Biochemica et Biophysica Acta, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (documento JP 64/744992) o *B. pumilus* (documento WO 91/16422).

Otros ejemplos son variantes de lipasa tales como aquellas descritas en los documentos WO 92/05249, WO 94/01541, EP 407 225, EP 260 105, WO 95/35381, WO 96/00292, WO 95/30744, WO 94/25578, WO 95/14783, WO 95/22615, WO 97/04079 y WO 97/07202, WO 00/60063.

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

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

Los fosfolípidos, tales como lecitina o fosfatidilcolina, consisten en glicerol esterificado con dos ácidos grasos en una posición externa (sn-1) y en la posición central (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 fosfolípidos. Pueden distinguirse varios tipos de actividad fosfolipasa, incluyendo fosfolipasas A₁ y A₂ que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso restante en lisofosfolípido. Fosfolipasa C y fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacilglicerol o ácido fosfatídico respectivamente.

La enzima y el tinte de tonalidad pueden mostrar algo de interacción y deben elegirse de manera que esta interacción no sea negativa. Algunas interacciones negativas pueden evitarse mediante encapsulación de uno u otro de la enzima o el tinte de tonalidad y/u otra segregación dentro del producto.

Las proteasas adecuadas incluyen aquellas de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere el origen microbiano. Se incluyen mutantes modificados químicamente o modificados por ingeniería de proteínas. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metaloproteasa, preferiblemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa similar a tripsina. Las enzimas proteasas comercialmente disponibles 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.).

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

Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o modificados por ingeniería de proteínas. Las amilasas incluyen, por ejemplo, alfa-amilasas obtenidas de *Bacillus*, por ejemplo una cepa especial de *B. licheniformis*, descrita en más detalle en el documento GB 1.296.839, o las cepas de *Bacillus* sp. dadas a conocer en el documento WO 95/026397 o WO

00/060060. Amilasas comercialmente disponibles son Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor International Inc.).

5 Las celulasas adecuadas incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o modificados 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* dadas a conocer 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 comercialmente incluyen Celluzyme™, Carezyme™, 10 Celluclean™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.) y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

15 Las peroxidasas/oxidasas adecuadas incluyen aquellas de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Se incluyen mutantes modificados químicamente o modificados por ingeniería de proteínas. Los ejemplos de peroxidasas útiles incluyen peroxidasas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus*, y variantes de las mismas como aquellas descritas en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidasas comercialmente disponibles incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

20 Se comentan enzimas adicionales adecuadas para su uso en los documentos WO2009/087524, WO2009/090576, WO2009/107091, WO2009/111258 y WO2009/148983.

Estabilizadores de enzimas

25 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 fenilborónico tal como ácido 4-formilfenilborónico, y la composición puede formularse según se describe, por ejemplo, en los documentos WO 92/19709 y WO 92/19708.

30 Cuando los grupos alquilo son lo suficientemente largos como para formar cadenas ramificadas o cíclicas, los grupos alquilo abarcan cadenas de alquilo ramificadas, cíclicas y lineales. Los grupos alquilo son preferiblemente lineales o ramificados, lo más preferiblemente lineales.

35 El artículo indefinido “un” o “una” y su correspondiente artículo definido “el/la” tal como se usa en el presente documento significa al menos uno, o uno o más, a menos que se especifique lo contrario.

Preferiblemente la composición de tratamiento de lavado de ropa está en una botella de plástico o bolsa de dosis unitaria.

40 El detergente líquido puede estar contenido dentro de una dosis unitaria, por ejemplo 20 ml de líquido contenido dentro de una película de poli(alcohol vinílico). Dentro de los detergentes líquidos los polímeros de tinte tienen la ventaja adicional de mostrar baja tinción del material textil en contacto directo del líquido con el material textil.

45 Preferiblemente la composición se disuelve en el líquido de lavado a de 1 a 6 g/l. Preferiblemente el pH de la composición cuando se disuelve en agua a 2 g/l está en el intervalo de 7 a 9.

50 Las condiciones de lavado doméstico incluyen lavar a mano prendas de vestir en agua a temperaturas de 278 a 335°K, preferiblemente de 283°K a 305°K y lavar a máquina en lavadora de carga frontal o de carga superior a temperaturas del agua de desde 278 hasta 368, preferiblemente de 283 a 335°K.

Ejemplos

55 Se agitó material textil de poliéster de punto durante 30 minutos en una disolución acuosa (13° franceses de dureza, temperatura ambiente (293°K)) que contenía 0,3 g/l de tensioactivo. Esto representa el lavado doméstico de prendas de vestir de poliéster usando un producto de detergente líquido dosificado a 3 g/l que contiene el 10% en peso de tensioactivo. Se añadió PPEI-RB (el polímero de tinte de estructura 3) al lavado para dar una concentración de 7,5 ppm. La razón de líquido con respecto a tela (L:C) en el experimento fue de 45:1 y después del lavado se aclararon la tela dos veces en agua de 13° franceses de dureza. Los procesos se repitieron dos veces más para dar 3 lavados en total. La tela se secó y el color de la tela se midió y se expresó como el valor de CIE L*a*b*. Los tipos 60 de tensioactivo se variaron y el cambio en la deposición de PPEI-RB se monitorizó usando los valores de b* que miden el eje de color amarillo-azul. Un b* más negativo indica que la tela está más azul y que se ha depositado más PPEI-RB en la tela. La composición de tensioactivos contenidos se varió para investigar el efecto sobre la deposición. La fracción (% en peso de aniónico)/(%) en peso de no iónico fue de 4. El tensioactivo no iónico usado fue un etoxilado de alcohol (alcohol primario C12-C15 con 7 moles de etoxilado (EO)).

65 Los tensioactivos aniónicos usados fueron lauril éter sulfato de sodio (SLES) con un promedio de 3 moles de óxido

de etileno por 1 mol de tensioactivo; PAS es sulfato de alquilo primario (se usó dodecilsulfato de sodio), un tensioactivo aniónico; LAS es alquilbencensulfonato lineal, un tensioactivo aniónico; y MES es sulfonato de éster metílico, un tensioactivo aniónico.

5 Los resultados se resumen a continuación.

Los límites de error son límites de confianza del 95% basándose en 4 repeticiones independientes.

(% en peso de SLES)/(% en peso de tensioactivos aniónicos totales)	Tensioactivos aniónicos usados y valor de b* en poliéster		
	SLES/LAS	SLES/PAS	SLES/MES
0 (comparación)	-4,8 ± 0,1	-10,6 ± 0,3	-9,5 ± 0,3
0,5 (de la invención)	-6,0 ± 0,1	-12,1 ± 0,5	-11,3 ± 0,2
1 (de la invención)	-15,2 ± 0,4		

10 Las formulaciones con (% en peso de SLES)/(% en peso de tensioactivos aniónicos totales) ≥ 0,5 dieron valores de b* más bajos, indicando una mayor deposición de PPEI-RB y más coloración azul/tonalidad del material textil.

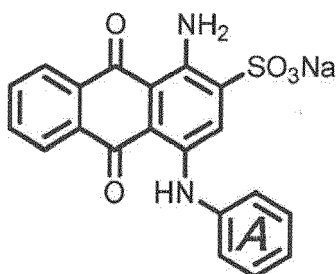
REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n de detergente l3quido de lavado de ropa que comprende:

(i) desde el 5 hasta el 70% en peso de una mezcla de tensioactivo aniónico y no i3nico, en el que la fracci3n (% en peso de aniónico)/(%) en peso de no i3nico) es de al menos 1 y los tensioactivos aniónicos se eligen de manera que la fracci3n (% en peso de alquil éter sulfato)/(%) en peso de tensioactivo aniónico total) es de al menos 0,5 y el alquil éter sulfato tiene al menos 2,0 EO; y,

(ii) desde el 0,001 hasta el 2,0% en peso de un pol3mero de tinte, comprendiendo el pol3mero de tinte una polietilenimina unida covalentemente a un tinte reactivo, teniendo la polietilenimina desde 6 hasta 1000000 átomos de nitr3geno de amina, en el que desde el 20 hasta el 98% en moles de la totalidad de los protones de los átomos de nitr3geno de amina primaria y secundaria de la polietilenimina no sustituida est3n sustituidos por grupos seleccionados de alcohol etílico y alcohol isopropílico.

2. Formulaci3n de detergente l3quido seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el tinte reactivo es un tinte de antraquinona de la forma:



en la que el anillo A est3 sustituido con un grupo reactivo seleccionado de:

diclorotriazinilo; difluorocloropirimidina; monofluorotrazinilo;

monofluoroclorotrazinilo; dicloroquinoxalina; difluorotriazina;

monoclorotriazinilo; tricloropirimidina; 2-bromoprop-2-enamido; 2,3-dibromopropanamido; y un grupo reactivo sulfooxietilsulfonilo (-SO₂CH₂CH₂OSO₃Na).

3. Formulaci3n de detergente l3quido seg3n la reivindicaci3n 2, en la que el anillo A est3 sustituido con uno o m3s grupos org3nicos seleccionados de: alquilo C1-C8; y SO₃Na.

4. Formulaci3n de detergente l3quido seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el tinte se selecciona de: azul reactivo 1; azul reactivo 2; azul reactivo 4; azul reactivo 5; azul reactivo 6; azul reactivo 12; azul reactivo 16; azul reactivo 19; azul reactivo 24; azul reactivo 27; azul reactivo 29; azul reactivo 36; azul reactivo 44; azul reactivo 46; azul reactivo 47; azul reactivo 49; azul reactivo 50; azul reactivo 53; azul reactivo 55; azul reactivo 61; azul reactivo 66; azul reactivo 68; azul reactivo 69; azul reactivo 74; azul reactivo 86; azul reactivo 93; azul reactivo 94; azul reactivo 101; azul reactivo 103; azul reactivo 114; azul reactivo 117; azul reactivo 125; azul reactivo 141; azul reactivo 142; azul reactivo 145; azul reactivo 149; azul reactivo 155; azul reactivo 164; azul reactivo 166; azul reactivo 177; azul reactivo 181; azul reactivo 185; azul reactivo 188; azul reactivo 189; azul reactivo 206; azul reactivo 208; azul reactivo 246; azul reactivo 247; azul reactivo 258; azul reactivo 261; azul reactivo 262; azul reactivo 263; azul reactivo 172; violeta reactivo 22; violeta reactivo 31; y violeta reactivo 34.

5. Formulaci3n de detergente l3quido seg3n la reivindicaci3n 1, en la que la polietilenimina contiene desde 15 hasta 45 átomos de nitr3geno de amina.

6. Formulaci3n de detergente l3quido seg3n una cualquiera de las reivindicaciones 1 3 4 5,

en la que del 57 al 80% en moles de los protones de los átomos de nitr3geno de amina primaria y secundaria est3n sustituidos por grupos alcohol etílico o alcohol iso-propílico.

7. Formulaci3n de detergente l3quido seg3n una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el pol3mero de tinte est3 sustituido con grupos alcohol iso-propílico.

8. Formulaci3n de detergente l3quido seg3n cualquier reivindicaci3n anterior, en la que el detergente l3quido comprende desde el 10 hasta el 30% en peso de una mezcla de tensioactivo aniónico y no i3nico.

9. Formulación de detergente líquido según cualquier reivindicación anterior, en la que la fracción (% en peso de aniónico)/(% en peso de no iónico) es de desde 2 hasta 5.
- 5 10. Formulación de detergente líquido según cualquier reivindicación anterior, en la que los tensioactivos aniónicos se seleccionan de: alquil éter sulfato (AES); sulfato de alquilo primario PAS, jabón; sulfonato de éster metílico (MES); y alquilbencenosulfonato lineal (LAS).
- 10 11. Método de lavado de ropa doméstico, comprendiendo el método las etapas de:
- (i) lavar la ropa con una disolución acuosa de la formulación de detergente líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, comprendiendo la disolución acuosa desde 10 ppb hasta 5000 ppm del polímero de tinte; y desde 0,1 g/l hasta 6 g/l de la mezcla de tensioactivos; y,
- 15 (ii) opcionalmente aclarar y secar la ropa.