

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 548**

51 Int. Cl.:

**C11D 3/40** (2006.01)

**C09B 19/00** (2006.01)

**C11D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2015 PCT/EP2015/079706**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16110378**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2015 E 15808649 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 3242927**

54 Título: **Composición de tratamiento para el lavado de ropa que comprende un colorante**

30 Prioridad:

**09.01.2015 EP 15150558**

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

**18.03.2019**

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)  
Weena 455  
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

**BATCHELOR, STEPHEN, NORMAN y  
BURNHAM, NEIL, STEPHEN**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 704 548 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición de tratamiento para el lavado de ropa que comprende un colorante

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un fotoblanqueador azul-violeta en composiciones para el lavado de ropa.

10 Los colorantes tonalizadores son colorantes azules o violetas que se depositan en los tejidos a partir del lavado para brindar un tinte azul o violeta, lo que refuerza la blancura del tejido. Los colorantes tonalizadores se analizan en el documento WO 2012/172038 (Unilever).

15 El documento WO2005/003277 (Unilever) da a conocer colorantes de xanteno como fotoblanqueadores eficaces para el lavado de ropa. Los compuestos son de color rojo y, para obtener un color azul-violeta, deben mezclarse con un colorante verde-azul. Los colorantes de xanteno contienen un sistema aromático de 3 anillos condensados de 6 miembros y, como tales, son mucho más simples que los fotoblanqueadores para el lavado de ropa a base de ftalocianinas metaladas de color verde analizados en el documento WO2005/014769 (Ciba).

20 En Inorganic Chemistry 53, 6491-6493, A. Loas *et al.* dan a conocer colorantes de fenoxazina en forma de sonda.

El documento WO 2005/042504 da a conocer algunos compuestos de fenoxazina.

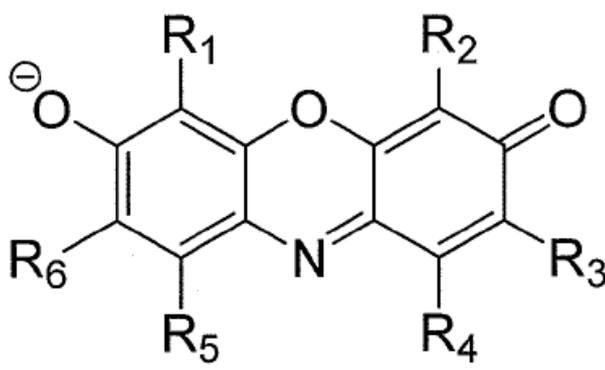
El documento US 2006/230547 da a conocer algunos compuestos de fenoxazina.

25 El documento CA 1257 253 da a conocer algunos compuestos de fenoxazina.

**Sumario de la invención**

30 Existe la necesidad de un fotoblanqueador azul-violeta efectivo para su uso en detergentes para el lavado de ropa basado en una estructura de 3 anillos condensados simple, que se proporciona en el presente documento.

35 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de tratamiento para el lavado de ropa que comprende: desde el 2 hasta el 70% en peso de un tensioactivo, preferiblemente desde el 5 hasta el 30% en peso, y desde el 0,0001 hasta el 0,1% en peso de un colorante de fenoxazina azul o violeta de la siguiente fórmula N-óxido del mismo:



40 en la que R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de sustituyentes no cargados, teniendo cada uno de los respectivos sustituyentes no cargados R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> un peso molecular en el intervalo de 1 a 150.

45 En otro aspecto, la presente invención proporciona un método doméstico para tratar un material textil, comprendiendo el método la etapa de: tratar un material textil con una disolución acuosa de 0,5 a 20 g/l, más preferiblemente, de 1 a 10 g/l, de la composición detergente para el lavado de ropa, tal como se define en el presente documento.

**Descripción detallada de la invención**

50 Los colorantes usados en la presente invención son azules o violetas. Al respecto, el colorante brinda un color azul o violeta a un paño blanco con un ángulo de matiz de 240 a 330; más preferiblemente, de 260 a 320; lo más preferiblemente de 270 a 300. El paño blanco usado es tela de sábana de algodón tejida no mercerizada blanqueada.

El contraión del colorante de fenoxazina azul o violeta puede ser un metal alcalino, metal alcalinotérreo o una amina cuaternaria. Lo más preferiblemente, el contraión es sal de sodio.

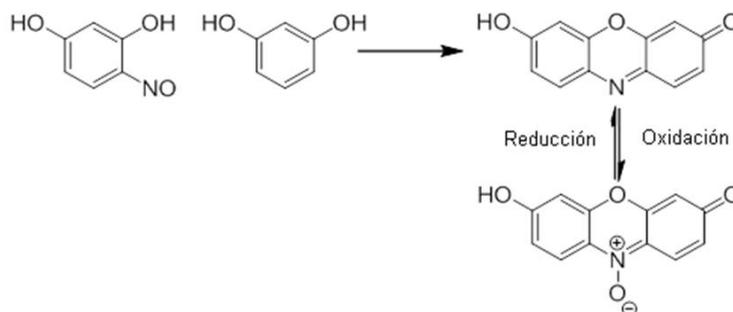
5 Preferiblemente, R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de: hidrógeno, metilo, etilo, metoxilo, etoxilo, flúor, cloro, bromo y yodo.

Preferiblemente, uno de R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de: flúor, cloro, bromo, yodo y el resto, de R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub>, son hidrógeno.

10 Preferiblemente, dos de R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de: flúor, cloro, bromo, yodo y los restantes son hidrógeno.

Preferiblemente, el halógeno se selecciona de: cloro y yodo. El halógeno preferido es cloro.

15 Los colorantes de fenoxazina pueden ser simplemente sintetizados mediante la condensación catalizada con ácido entre el resorcinol y 4-nitrosoresorcinol:



20 El colorante puede oxidarse fácilmente en la forma N-óxido, en una reacción reversible.

El colorante normalmente presenta una pK<sub>a</sub> de aproximadamente 6 y se carga negativamente por encima de este valor. Preferiblemente, el pH de la formulación en el licor de lavado a 2 g/l (agua desmineralizada) es superior a pK<sub>a</sub>; más preferiblemente superior a 7; lo más preferiblemente superior a 10.

### Tensioactivo

30 La composición para el lavado de ropa comprende desde el 2 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 puede elegirse 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, 2<sup>a</sup> edición, Carl Hauser Verlag, 1981. Preferiblemente, los tensioactivos usados están saturados.

35 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 con óxidos de alquileo; especialmente, óxido de etileno o bien solo o bien con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son los productos de condensación de alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> lineales o ramificados, primarios o secundarios, alifáticos, con óxido de etileno (EO), generalmente de 5 a 40 EO; preferiblemente de 7 EO a 9 EO.

45 Por lo general, los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son las sales de metales alcalinos solubles en agua de los 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 porción alquilo de los radicales acilo superiores. Los ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son los alquil sulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos al sulfatar alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> superiores, producidos por ejemplo a partir de sebo o aceite de coco; alquil C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub> benceno sulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> benceno sulfonatos 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 C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> benceno sulfonatos de sodio y alquil C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 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 proteínas (*salting-out*), los tensioactivos alquil poliglicósidos descritos en el documento EP-A-070 074, y los alquil

monoglicósidos.

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). En especial, se prefiere el sistema de tensioactivos que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> junto con un etoxilado de alcohol primario C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>, con de 3 a 7 EO.

El detergente no iónico está presente, preferiblemente, en cantidades inferiores al 50% en peso; lo más preferiblemente, inferiores al 20% en peso del sistema de tensioactivos. Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes, por ejemplo, en cantidades en el intervalo de desde aproximadamente el 50% hasta el 100% en peso del sistema de tensioactivos.

En otro aspecto que también es preferido, el tensioactivo puede ser un tensioactivo catiónico de tal manera que la formulación sea un suavizante de tejidos.

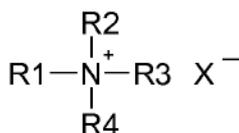
#### Compuesto catiónico

Cuando la presente invención se usa como suavizante de tejidos, es necesario que contenga un compuesto catiónico.

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 C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

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



en la que R<sup>1</sup> es una cadena de alquenoilo o alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo C<sub>1</sub>-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.

Una segunda clase de materiales para su uso con la presente invención son el amonio cuaternario de la estructura anterior, en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente de cadena de alquenoilo o alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y X<sup>-</sup> es un anión compatible.

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

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

Se prefiere que la relación de tensioactivo catiónico con respecto a tensioactivo no iónico sea desde 1:100 hasta 50:50; más preferiblemente de 1:50 a 20:50.

El compuesto catiónico puede estar presente en una cantidad desde el 1,5% en peso hasta el 50% en peso del peso total de la composición. Preferiblemente, el compuesto catiónico puede estar presente en una cantidad desde el 2% en peso hasta el 25% en peso, un intervalo de composición más preferido es desde el 5% en peso hasta el 20% en peso.

El material suavizante preferiblemente está presente en una cantidad desde el 2 hasta el 60% en peso de la composición total; más preferiblemente, desde el 2 hasta el 40%; lo más preferiblemente, desde el 3 hasta el 30% en peso.

Opcionalmente, la composición comprende una silicona.

#### Adyuvantes de detergencia o agentes complejantes

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

5 Los ejemplos de materiales adyuvantes de detergencia de precipitación incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio.

10 Los ejemplos de materiales adyuvantes de detergencia de intercambio de iones de 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.

15 La composición también puede contener el 0-65% de un adyuvante de detergencia o agente complejante tal como ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido alquil o alquencilsuccínico, ácido nitrilotriacético o los otros adyuvantes de detergencia mencionados a continuación. Muchos adyuvantes de detergencia también son agentes estabilizadores de blanqueo en virtud de su habilidad para formar complejos de iones metálicos.

20 La zeolita y el carbonato (carbonato (incluyendo bicarbonato y el sesquicarbonato) son los adyuvantes de detergencia preferidos.

25 Como adyuvante de detergencia, la composición puede contener un aluminosilicato cristalino; preferiblemente, un aluminosilicato de metal alcalino; más preferiblemente, un aluminosilicato de sodio. Normalmente, está presente en un nivel inferior al 15% en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la siguiente fórmula general:



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

35 A modo alternativo, o además de los adyuvantes de detergencia de aluminosilicato, es posible utilizar adyuvantes de detergencia de fosfato. En esta técnica, el término "fosfato" abarca las especies difosfato, trifosfato y fosfonato. Otras formas de adyuvantes de detergencia incluyen silicatos, tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos estratificados (por ejemplo, SKS-6 de Hoechst).

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

#### 45 Agente fluorescente

La composición preferiblemente comprende un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes son ampliamente conocidos y muchos de ellos se encuentran disponibles a nivel comercial. Habitualmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sus sales de metales alcalinos; por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total del agente o los agentes fluorescentes usados en la composición es generalmente desde el 0,005 hasta el 2% en peso; más preferiblemente desde el 0,01 hasta el 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 estilbena 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: 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}estilbena-2-2' disulfonato disódico, 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il)]amino} estilbena-2-2' disulfonato disódico, y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.

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

#### Perfume

65 Preferiblemente, la composición comprende un perfume. El perfume se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde el 0,001 hasta el 3% en peso; lo más preferiblemente del 0,1 al 1% en peso. Muchos ejemplos adecuados de

perfumes se proporcionan en la Guía Internacional para Compradores (*International Buyers Guide*) de 1992 de la Asociación de Fragancias, Cosméticos y Artículos de Tocador (CTFA, *Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association*) publicada por CFTA Publications, y el Catálogo de Artículos Químicos para Compradores (*Chemicals Buyers Directory*) de 1993, octogésima edición anual, publicado por Schnell Publishing Co.

5 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; preferiblemente, cinco o más; más preferiblemente, seis o más o hasta siete o más componentes de perfumes diferentes.

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

15 El perfume y la nota de cabeza pueden usarse para inducir el beneficio de la blancura de la invención.

Se prefiere que la composición de tratamiento para el lavado de ropa no contenga un blanqueador de peroxígeno; 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), poli(alcohol vinílico), policarboxilatos tales como poli(acrilatos), copolímeros de ácido maleico/acrílico y copolímeros de lauril metacrilato/ácido acrílico.

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

#### Enzimas

30 Se prefiere que una o más enzimas estén presentes en una composición para el lavado de ropa de la invención y al llevar a la práctica un método de la invención.

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

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

40 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*), 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 *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 *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).

50 Otros ejemplos son las variantes de lipasas, tal como 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.

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

55 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 los fosfolípidos.

60 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. Es posible distinguir varios tipos de actividad de la fosfolipasa, incluyendo fosfolipasas A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> 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 restante en lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacil glicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

65

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

5 Las proteasas adecuadas incluyen las de origen animal, vegetal o microbiano. Se prefiere el origen microbiano. Están incluidos los mutantes químicamente modificados o diseñados con ingeniería de proteínas. La proteasa puede ser una serina proteasa o una metaloproteasa, preferiblemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa del tipo tripsina. Las enzimas proteasas disponibles a nivel comercial preferidas incluyen Alcalase™, Savinase™, 10 Primase™, Duralase™, Dyrasym™, Esperase™, Everlase™, Polarzyme™ y Kannase™ (Novozymes A/S), Maxatase™, Maxacal™, Maxapem™, Properase™, Purafect™, Purafect OxP™, FN2™ y FN3™ (Genencor International Inc.).

15 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, fúngico o de levadura.

20 Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen aquellas de origen bacteriano o fúngico. Están incluidos 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 a nivel comercial son Duramyl™, Termamyl™, Termamyl Ultra™, Natalase™, Stainzyme™, Fungamyl™ y BAN™ (Novozymes A/S), Rapidase™ y Purastar™ (de Genencor International Inc.).

25 Las celulosas adecuadas incluyen las de origen bacteriano y fúngico. Están incluidos 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* 30 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 comercialmente disponibles incluyen Celluzyme™, Carezyme™, Celluclean™, Endolase™, Renozyme™ (Novozymes A/S), Clazinase™ y Puradax HA™ (Genencor International Inc.), y KAC-500(B)™ (Kao Corporation).

35 Las peroxidadas/oxidadas adecuadas incluyen las de origen vegetal, bacteriano o fúngico. Están incluidos los mutantes químicamente modificados o diseñados con ingeniería de proteínas. Los ejemplos de peroxidadas útiles incluyen peroxidadas de *Coprinus*, por ejemplo de *C. cinereus*, y sus variantes, tal como se describen en los documentos WO 93/24618, WO 95/10602 y WO 98/15257. Las peroxidadas disponibles comercialmente incluyen Guardzyme™ y Novozym™ 51004 (Novozymes A/S).

40 Otras enzimas adecuadas para su uso se dan a conocer en los documentos WO2009/087524, WO2009/090576, WO2009/107091, WO2009/111258 y WO2009/148983.

Estabilizadores enzimáticos

45 Cualquier enzima presente en la composición puede estabilizarse usando agentes estabilizadores convencionales; por ejemplo, un poliol, tal como propilenglicol o glicerol, un azúcar o alcohol de azúcar, ácido láctico, ácido bórico, o un derivado de ácido bórico, por ejemplo, un éster de borato aromático, o un derivado de ácido fenil borónico, tal como ácido 4-formilfenil borónico, y la composición puede formularse tal como se describe, por ejemplo, en los 50 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 preferiblemente lineales o ramificados; lo más preferiblemente, lineales.

55 El artículo indefinido “un/unos” o “una/unas” y su correspondiente artículo definido “el/los” y “la/las” se utilizan en el presente documento con el significado de al menos uno, o uno o más, a menos que se especifique de otra forma.

Experimentación

60 Se obtuvieron rojo ácido 51 y resorufina (sal de Na) de Aldrich y se usaron tal como fueron suministrados.

(i) *Síntesis*

Cloro-resorufina por medio de la cloración de resorufina

65

Materiales	Peso	Peso	m Moles	Fuente
------------	------	------	---------	--------

	molecular	usado		
Resorufina (sal de Na)	235	1 g	4,26	Aldrich
Óxido de manganeso (IV)	86	5 g	58	Aldrich
Agua		70 ml		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> acuoso saturado		21 ml		

El gas de cloro, generado a partir de ácido clorhídrico (12 N) y de dióxido de manganeso, se burbujeó a través de una disolución con agitación, preparada recientemente, de resorufina en agua y carbonato de sodio saturado. Una vez que cesó la evolución del cloro, la mezcla se agitó durante 18 horas a 20°C. La CCF indicó que toda la resorufina se había consumido. El sólido resultante se recogió, se lavó con ácido clorhídrico acuoso (1 N, 25 ml) y se secó. Rendimiento: 0,87 g. La espectrometría de masas mostró que el producto de cloro-resorufina es predominantemente el colorante dicloro, con menores contribuciones de los colorantes monocloro, tricloro y tetracloro.

#### 10 Bromo-resorufina por medio de la bromación de resorufina

Materiales	Peso molecular	Peso usado	m Moles	Fuente
Resorufina (sal de Na)	235	1 g	4,26	Aldrich
Bromo	160	3,06 g	19,0	
Agua		70 ml		
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> acuoso saturado		21 ml		

El bromo se añadió a temperatura ambiente, gota a gota, en el transcurso de 5 minutos, a una disolución con agitación de resorufina en agua y carbonato de sodio saturado. Se observó una leve exoterma (20 → 25°C). La mezcla se agitó durante otras 18 horas a temperatura ambiente, después de lo cual toda la resorufina se consumió, según lo determinado por la CCF. Se añadió ácido clorhídrico (12 N) con cuidado a un pH de 7, y el sólido resultante se recogió y se secó. Rendimiento: 1,37 g.

La espectrometría de masas mostró que el producto de bromo-resorufina es predominantemente el colorante tetrabromo, con menores contribuciones de los colorantes monobromo, dibromo y tribromo.

#### Yodo-resorufina por medio de la yodación de resorufina

Materiales	Peso molecular	Peso usado	m Moles	Fuente
Resorufina (sal de Na)	235	1 g	4,26	Aldrich
Yodo	254	4,84 g	19,07	

La sal de sodio de resorufina se disolvió en una mezcla de agua (70 ml) y carbonato de sodio acuoso saturado (21 m.) a temperatura ambiente. El yodo se añadió lentamente a la disolución con agitación a temperatura ambiente (25°C) a lo largo de 10 minutos. No se observó exo/endoterma. Un sólido comenzó a precipitarse después de aproximadamente 45 minutos, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante la noche (18 horas), se acidificó a pH 2 con ácido clorhídrico (12 N) y el sólido se recogió, se pasó por un filtro para secarlo, luego se suspendió con dietil éter, se recogió, se lavó con éter y se secó. Rendimiento: 2,5 g. El método se describe en el documento DE 3411574.

La espectrometría de masas mostró que el producto de yodo-resorufina es una mezcla del colorante monoyodo y diyodo.

#### (ii) *Deposición y matiz en el lavado de ropa*

Se agitó un trozo de paño blanco de 10 cm por 10 cm en una disolución acuosa (con una dureza de 24° franceses: licor:paño 30:1), 6 g/l de un detergente base (10,3% en peso de alquil benceno sulfonato lineal, 15,6% en peso de carbonato de sodio, 27,9% en peso de sulfato de sodio, 1,2% en peso de dolomita, 6,5% en peso de calcita, ingredientes menores restantes y humedad) durante 30 minutos a temperatura ambiente. Los paños se retiraron enjuagados y centrifugados. El color del paño se midió con un reflectómetro y se expresó como los valores CIE L\*a\*b\*. El experimento se repitió con la adición de 0.5 ppm de colorante al licor de lavado.

El color total añadido al paño se calculó como el valor  $\Delta E$ , de modo que:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0,5}$$

donde  $\Delta L = L(\text{control}) - L(\text{colorante})$ ;  $\Delta a = a(\text{control}) - a(\text{colorante})$ ;  $\Delta b = b(\text{control}) - b(\text{colorante})$

## ES 2 704 548 T3

El color real del paño se calculó como el ángulo de matiz, el cual para el intervalo actual de colores es dado por:

$$\text{Ángulo de matiz} = 270 + 180/\pi \times \text{atan}(-\Delta a/\Delta b)$$

5 Un ángulo de matiz de 360/0 es rojo, 270 es azul y 180 es verde.

Los resultados se resumen para la tela de sábana de algodón tejida no mercerizada blanqueada. Los límites de error ( $\pm$  valores) son los límites de confianza del 95% basados en 3 repeticiones independientes del experimento.

10 El rojo ácido 51 (rojo alimenticio 14) se incluye como colorante de xanteno de comparación.

Colorante	$\Delta E$	Ángulo de matiz
Rojo ácido 51 (comparación)	$7,3 \pm 0,5$	$335 \pm 3,2$
Resorufina	$7,7 \pm 0,6$	$326 \pm 1,0$
Yodo-resorufina	$10,9 \pm 0,8$	$252 \pm 0,9$
Bromo-resorufina	$3,2 \pm 1,9$	$257 \pm 3,5$
Cloro-resorufina	$11,3 \pm 0,2$	$284 \pm 0,5$

15 Todos los colorantes se depositan en el paño de algodón, como lo muestran los valores  $\Delta E$ . Los colorantes de fenoxazina son menos rojos/más azules que el rojo ácido 51 como lo muestran los ángulos de matiz más bajos. Los colorantes de fenoxazina halogenados tienen el matiz más apropiado para la tonalización.

### (iii) Fotoblanqueo en el lavado de ropa

20 Se obtuvo algodón tejido manchado con vino tinto del Centre for Test materials BV, Stoomloggerweg, 11, 3133 KT, Vlaardingen, Holanda, con el número de tejido E114. La mancha se lavó de forma análoga al experimento de deposición (6 g/l de polvo) pero con 5 ppm de colorante (0,083% en peso de colorante sobre la base de la formulación) y después de enjuagar, mientras todavía estaba húmedo, se colocó en un instrumento de desgaste acelerado durante 2 horas (fijado a  $0,35 \text{ W/m}^2$  a 340 nm) para simular el secado con tendido a la luz natural del sol. El grado de fotoblanqueo se midió usando la reflectancia a 740 nm,  $R_{740}$ , una región en la cual la mancha absorbió luz pero no absorbió el colorante. El fotoblanqueo se expresó entonces como el valor  $\Delta R_{740}$  de modo que:

$$\Delta R_{740} = R_{740}(\text{fotoblanqueador}) - R_{740}(\text{control})$$

30 El experimento se repitió 3 veces y los límites de error ( $\pm$  valores) son los límites de confianza del 95% basados en estas 3 repeticiones independientes del experimento.

Los resultados se muestran a continuación:

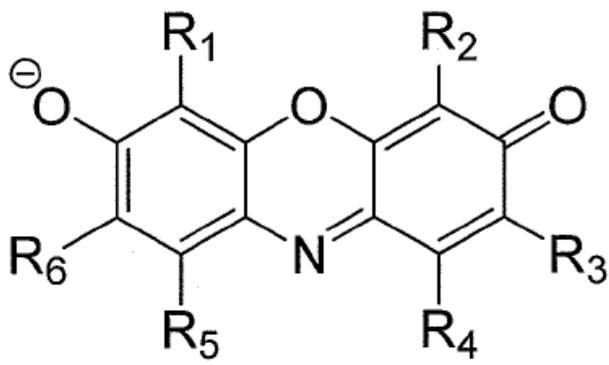
Colorante	$\Delta R_{740}$
Rojo ácido 51 (comparación)	$4,3 \pm 0,3$
Resorufina	$1,3 \pm 0,1$
Yodo-resorufina	$3,2 \pm 0,3$
Bromo-resorufina	$3,1 \pm 0,3$
Cloro-resorufina	$3,5 \pm 0,2$

35 Todos los compuestos brindan fotoblanqueo de la mancha.

## REIVINDICACIONES

1. Composición de tratamiento para el lavado de ropa que comprende:

5 desde el 2 hasta el 70% en peso de un tensioactivo y desde el 0,0001 hasta el 0,1% en peso de un colorante de fenoxazina azul o violeta de la siguiente fórmula y N-óxido del mismo:



10 en la que R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de sustituyentes no cargados, teniendo cada uno de los respectivos sustituyentes no cargados R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> un peso molecular en el intervalo de 1 a 150.

2. Composición de tratamiento para el lavado de ropa según la reivindicación 1, en la que R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de: hidrógeno, metilo, etilo, metoxilo, etoxilo, flúor, cloro, bromo y yodo.

3. Composición de tratamiento para el lavado de ropa según la reivindicación 1 ó 2, en la que uno de R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> se selecciona independientemente de: flúor, cloro, bromo, yodo y los restantes de R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> son hidrógeno.

4. Composición de tratamiento para el lavado de ropa según la reivindicación 1 ó 2, en la que dos de R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente de: flúor, cloro, bromo, yodo y los restantes son hidrógeno.

5. Composición de tratamiento para el lavado de ropa según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que el halógeno se selecciona de: cloro y yodo.

6. Composición de tratamiento para el lavado de ropa según la reivindicación 5, en la que el halógeno es cloro.

7. Composición de tratamiento para el lavado de ropa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la formulación es granular.

8. Método doméstico para tratar un material textil, comprendiendo el método la etapa de: tratar un material textil con una disolución acuosa de 0,5 a 20 g/l de la composición detergente para el lavado de ropa según cualquier reivindicación anterior.