

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT

1 Titulo de la Invención(200 caracteres o espacios máximos)

COLORANTE-POLÍMERO

2 Datos del Solicitante

Nombre:	UNILEVER N.V.	Dirección Electrónica:	notificacionespatentes@lloredacamacho.com
Dirección:	WEENA 455, NL-3013 AL ROTTERDAM, HOLANDA	Domicilio/País de constitución:	PAISES BAJOS - ZUID-HOLLAND - ROTTERDAM

Identificación:

☐ CEDULA DE CIUDADANIA
☐ CEDULA DE EXTRANJERIA
☒ EMPRESA EXTRANJERA
☐ NIT
☐ PASAPORTE

Número: 135538-

3 Solicitantes

Apellidos - Nombres o Razón Social	Tipo	Identificación
1. UNILEVER N.V.	EE	135538

4 Datos del Inventor

Nombre:	Stephen Norman BATCHELOR	Dirección Electrónica:	notificacionespatentes@lloredacamacho.com																
Dirección:	Unilever R&D Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral Merseyside CH63 3JW, Reino Unido.	Domicilio/País de constitución:	REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA - INGLATERRA - MERSEYSIDE, WIRRAL																
Identificación: ☐ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE ☒ No Aplica Número: -																			
5	Inventor(es)																		
<table><tr><th colspan="2">Apellidos - Nombres</th><th colspan="2">Domicilio</th></tr><tr><td>1.</td><td>BATCHELOR Stephen Norman</td><td colspan="2">REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA</td></tr><tr><td>2.</td><td>BIRD Jayne Michelle</td><td colspan="2">REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA</td></tr><tr><td>3.</td><td>DEVINE Karen Maria</td><td colspan="2">REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA</td></tr></table>				Apellidos - Nombres		Domicilio		1.	BATCHELOR Stephen Norman	REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA		2.	BIRD Jayne Michelle	REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA		3.	DEVINE Karen Maria	REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA	
Apellidos - Nombres		Domicilio																	
1.	BATCHELOR Stephen Norman	REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA																	
2.	BIRD Jayne Michelle	REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA																	
3.	DEVINE Karen Maria	REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA																	
6	Datos Inventor(es)																		
<table><tr><th>País de Residencia</th><th>Departamento/Estado</th><th>Ciudad</th><th>Dirección</th></tr><tr><td>1. REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA</td><td>INGLATERRA</td><td>MERSEYSIDE, WIRRAL</td><td>Unilever R&D Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral Merseyside CH63 3JW, Reino Unido.</td></tr></table>				País de Residencia	Departamento/Estado	Ciudad	Dirección	1. REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA	INGLATERRA	MERSEYSIDE, WIRRAL	Unilever R&D Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral Merseyside CH63 3JW, Reino Unido.								
País de Residencia	Departamento/Estado	Ciudad	Dirección																
1. REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA	INGLATERRA	MERSEYSIDE, WIRRAL	Unilever R&D Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral Merseyside CH63 3JW, Reino Unido.																

2.	REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA	INGLATERRA	MERSEYSIDE, WIRRAL	Unilever R&D Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral Merseyside CH63 3JW, Reino Unido.
3.	REINO UNIDO DE LA GRAN BRETAÑA	INGLATERRA	MERSEYSIDE, WIRRAL	Unilever R&D Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral Merseyside CH63 3JW, Reino Unido.
7	Datos del Representante Legal / Apoderado			
Nombre:		ALICIA LLORED RICAURTE	Dirección Electrónica:	notificacionespatentes@lloredacamacho.com
Dirección:		Calle 72 No 5- 83, piso 5	Domicilio/País de constitución:	COLOMBIA - BOGOTA D.C. - BOGOTA D.C.
Identificación: ☒ CEDULA DE CIUDADANIA ☐ CEDULA DE EXTRANJERIA ☐ EMPRESA EXTRANJERA ☐ NIT ☐ PASAPORTE Número: 53215-				
Presentación de Poder				
Año de Radicación				
Número de Radicación				
8	Datos Solicitud: PCT / WO			
Número Solicitud:		PCT/EP2014/069565	Fecha Solicitud:	12/09/2014
Número Publicacion:		WO 2015/039977 A1	Fecha Publicacion:	26/03/2015
9	Declaraciones de prioridad		☒ SI ☐ NO	
(33) País de origen		Codigo del país	(31) No. Solicitud	(32) Fecha _

1.	EUROP PATENT ORGANIZATION(EPO)	EP	13184722.0	17/09/2013
10	Reivindicaciones			
Número reivindicaciones:		13	Pago Reivindicaciones:	Si
11	Reducción de tasas.			
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i> ☐ SI ☒ NO Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
☐ Micro, pequeñas y medianas empresas ☐ Universidades públicas o privadas ☐ Entidades sin ánimo de lucro Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				
12	Documentos Anexos			
☒ Reivindicaciones ☒ Descripción ☐ Dibujos y/o Figuras ☒ Resumen ☐ Certificado Depósito Material Biológico ☐ Uso de Conocimiento tradicional ☐ Listado de secuencias ☐ Artes finales 12 x 12 cm ☒ Poderes, si fuere el caso ☐ Copia de la primera solicitud si se reivindica prioridad ☐ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad ☒ Otros Anexos				

COLORANTE-POLÍMERO

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

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

El documento de patente con el número WO2012/119859 describe un colorante-polímero que comprende una poliamina central en donde un porcentaje que abarca desde el 60 hasta el 100 % mol de las aminas primarias y secundarias de la poliamina central representa aminas alcoxiladas, y un porcentaje que abarca desde el 0,1 hasta el 30 % mol de las aminas primarias y secundarias de la poliamina central representa aminas unidas covalentemente a un colorante reactivo.

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

El documento de patente con el número CN 101 768 372 describe un colorante reactivo rojo unido a una polietilenimina propoxilada como colorante reactivo catiónico antibacteriano.

Es necesario mejorar la deposición de los colorantes reactivos covalentemente unidos a las polietileniminas en las telas bajo condiciones de lavado de ropa doméstico.

Hemos encontrado que los colorantes-polímeros de la presente invención exhiben una deposición mejorada en las telas.

En un aspecto, la presente invención provee un colorante-polímero azul o violeta, que comprende una polietilenimina covalentemente unida a un colorante reactivo, donde la polietilenimina tiene desde 6 hasta 1.000.000, preferentemente desde 6 hasta 50.000, más preferentemente desde 10 hasta 200, con mayor preferencia desde 15 hasta 45 de átomos de nitrógeno de amina, en donde desde el 20 hasta el 95 % mol, con mayor preferencia desde el 57 hasta el 80 % mol, de la totalidad de los protones de los átomos de nitrógeno de amina primarios y secundarios de la polietilenimina no sustituida están sustituidos por grupos de alcohol isopropílico.

En otro aspecto, la presente invención provee una composición para el

lavado de ropa que comprende desde 0,001 hasta 2,0 % en peso, preferentemente desde 0,05 hasta 0,2 % en peso, del colorante-polímero, y desde 2 hasta 70 % en peso de agente tensoactivo.

En otro aspecto, la presente invención provee un método doméstico para tratar una tela de lavado, que comprende los siguientes pasos:

- (i) tratar una tela con una solución acuosa del colorante-polímero tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la solución acuosa comprende desde 10 ppb hasta 5000 ppm, preferentemente desde 50 ppb hasta 2 ppm, del colorante-polímero, y desde 0,0 g/l hasta 6 g/l de un agente tensoactivo, preferentemente desde 0,2 hasta 4 g/l; y
- (ii) opcionalmente, enjuagar y secar la tela.

En otro aspecto más, la presente invención provee un colorante-polímero que se obtiene al hacer reaccionar una polietilenimina con óxido de propileno seguido de la reacción con un colorante reactivo.

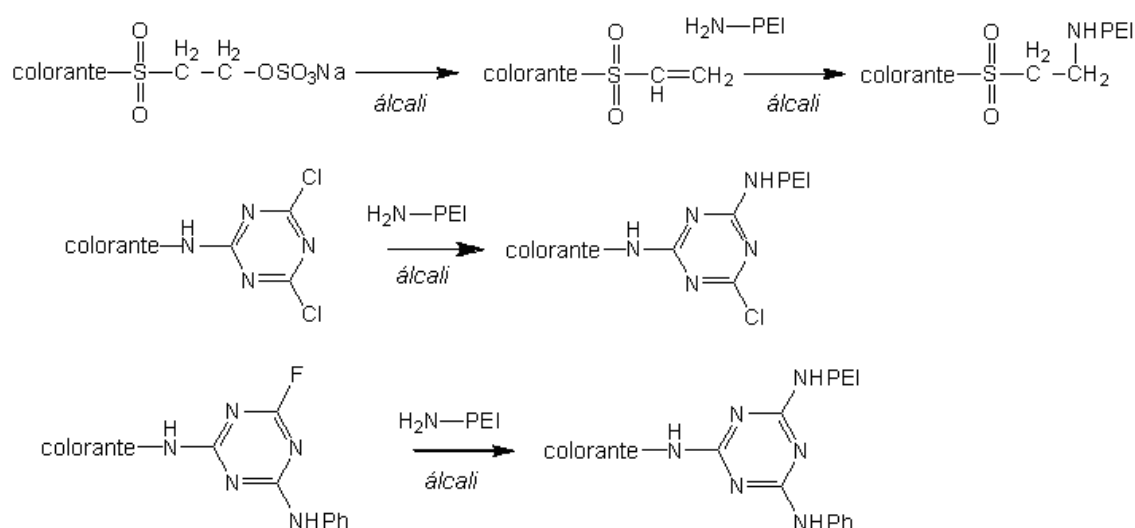
En incluso otro aspecto, la presente invención provee un colorante-polímero que se obtiene al hacer reaccionar una polietilenimina con un colorante reactivo seguido de la reacción con óxido de propileno.

Colorante

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

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

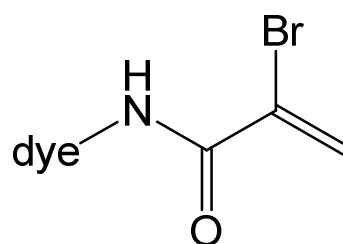
El colorante reactivo comprende un cromóforo covalentemente unido a uno o más grupos reactivos. El grupo reactivo reacciona con un grupo NH u OH, preferentemente un NH del polímero, para unir covalentemente el colorante al colorante-polímero. La amina es mucho más nucleófila que el grupo hidroxilo y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



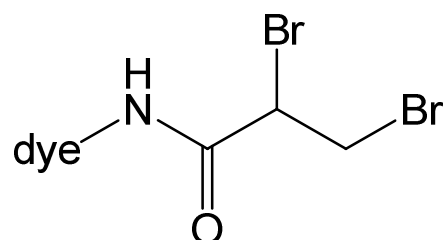
Los cromóforos se pueden seleccionar entre antraquinona, fenazina, trifenodioxazina, mono-azo, bis-azo, poliazo, formazán y ftalocianina.

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

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



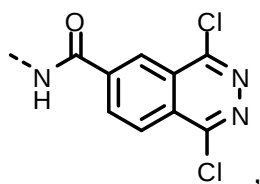
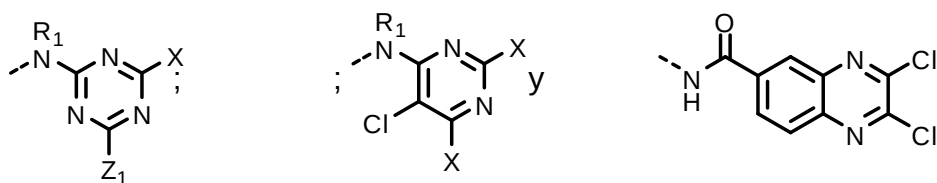
El grupo reactivo 2,3-dibromopropanamido tiene la siguiente estructura:



Los grupos reactivos heterocíclicos son preferentemente anillos aromáticos que contienen nitrógeno unidos a un grupo halógeno o amonio, que reaccionan con los grupos NH_2 o NH de los polímeros para formar un enlace covalente. Se prefiere el halógeno. Los grupos reactivos heterocíclicos más preferidos son diclorotriazinilo, difluorocloropirimidina, monofluorotrazinilo, monofluoroclorotrazinilo, dicloroquinoxalina, difluorotriazina, monoclorotriazinilo y tricloropirimidina.

El grupo reactivo puede estar ligado al cromóforo del colorante mediante un espaciador alquilo; por ejemplo: colorante- $\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -grupo reactivo.

Los grupos reactivos heterocíclicos especialmente preferidos son:



en donde R_1 se selecciona entre H o alquilo, preferentemente H.

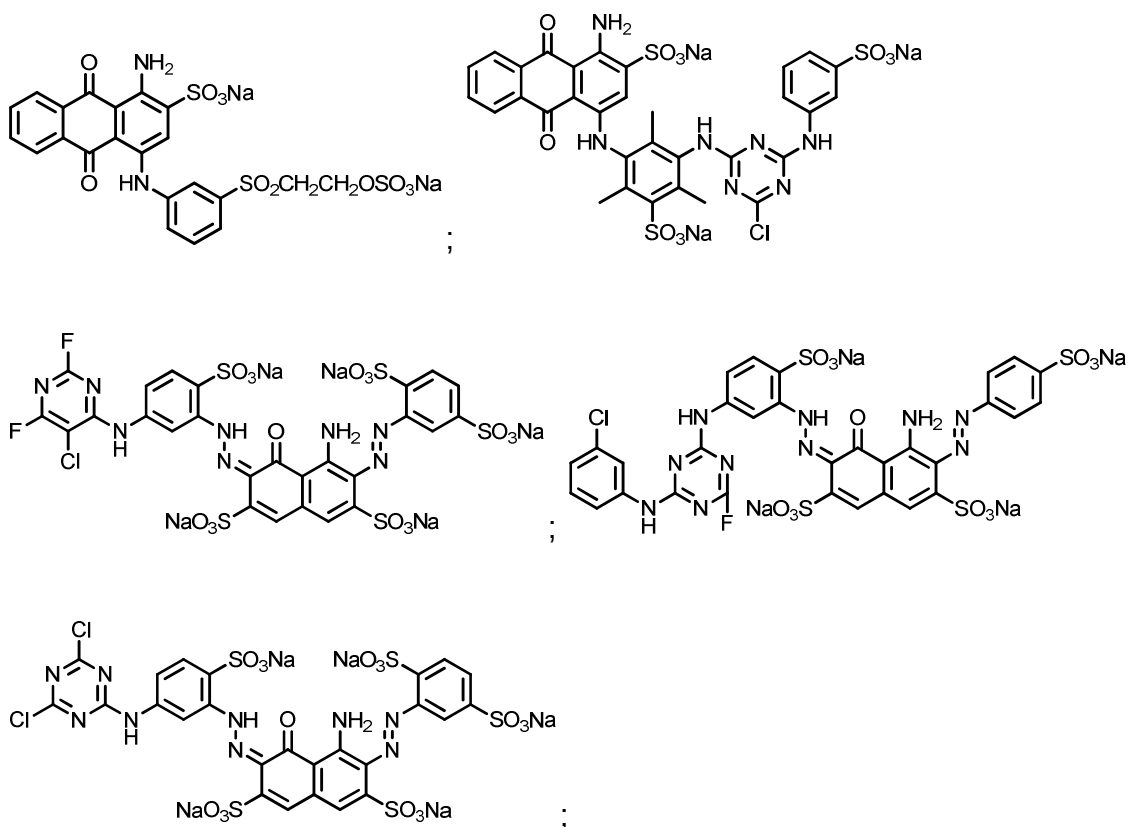
X se selecciona entre F o Cl.

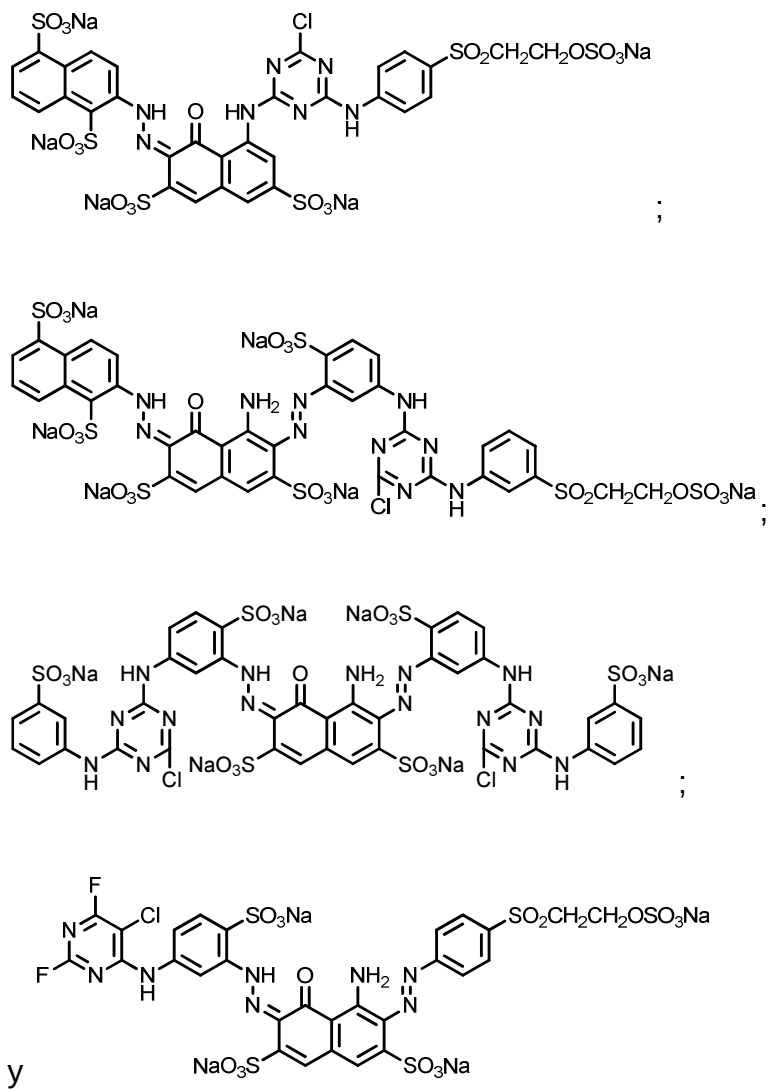
Cuando $X = \text{Cl}$, Z_1 se selecciona entre $-\text{Cl}$, $-\text{NR}_2\text{R}_3$, $-\text{OR}_2$, $-\text{SO}_3\text{Na}$.

Cuando $X = \text{F}$, Z_1 se selecciona entre $-\text{NR}_2\text{R}_3$.

R_2 y R_3 se seleccionan independientemente entre grupos H, alquilo y arilo. Los grupos arilo son preferentemente fenilo y están preferentemente sustituidos por $-\text{SO}_3\text{Na}$ o $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$. Los grupos alquilo son preferentemente metilo o etilo.

Los ejemplos preferidos de colorantes reactivos son los siguientes:

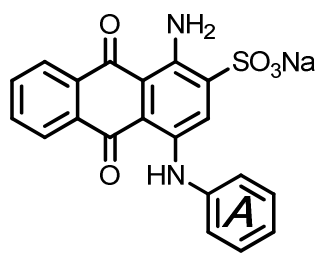




El colorante reactivo se selecciona preferentemente entre colorantes mono-azo, bis-azo y antraquinona; con mayor preferencia, colorantes antraquinona.

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

Un colorante antraquinona preferido es el siguiente:



donde el anillo A está sustituido por un grupo reactivo; preferentemente, el anillo A está sustituido por un grupo reactivo seleccionado entre los

siguientes: diclorotriazinilo, difluorocloropirimidina; monofluorotriazinilo, monofluoroclorotriazinilo, dicloroquinoxalina; difluorotriazina; monoclorotriazinilo, tricloropirimidina 2-bromoprop-2-enamido; 2,3-dibromopropanamido; y un grupo reactivo sulfooxietilsulfonilo ($-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$).

El anillo A puede estar sustituido adicionalmente por grupos orgánicos preferentemente seleccionados entre alquilo y SO_3Na . El grupo alquilo es preferentemente alquilo C1-C8; con mayor preferencia, metilo.

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

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

Colorante Reactivo Rojo

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

Polímero PEI

Las polietileniminas (PEI) están formadas mediante polimerización con apertura de anillo de la etilenimina.

Las PEI usualmente son poliaminas altamente ramificadas caracterizadas por la fórmula empírica $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_n$ con una masa molecular de

43,07 (como unidades de repetición). Se preparan comercialmente mediante la apertura de anillo catalizada con ácido de la etilenimina, también conocida como aziridina (esta última, la etilenimina, se prepara a través de esterificación con ácido sulfúrico de etanolamina).

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

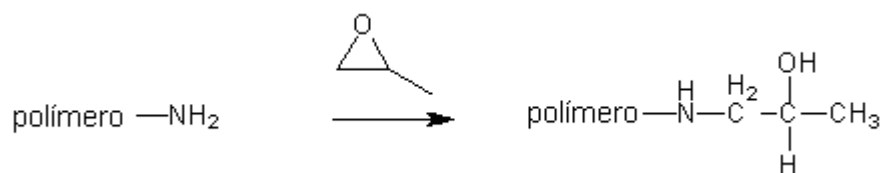
El nitrógeno del colorante-polímero puede estar sustituido adicionalmente por otros grupos; por ejemplo, un grupo alquilo, o un grupo alquil sulfato, o un grupo alquil arilo o un grupo alquil aril sulfato.

Colorante-Polímero

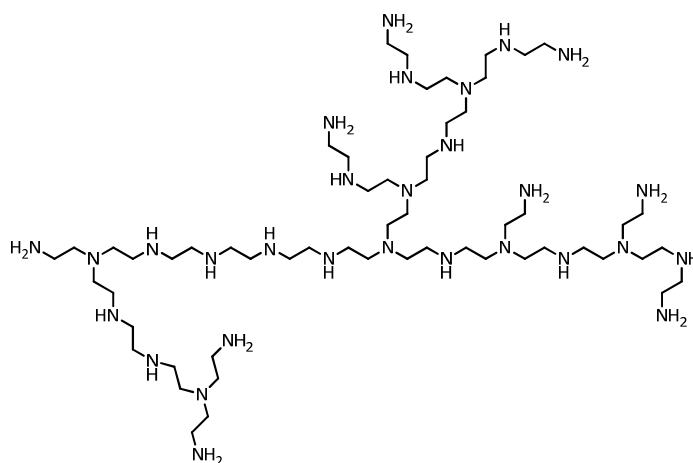
La polietilenimina no sustituida es la polietilenimina antes de la reacción con el colorante reactivo o la propoxilación. A partir de una polietilenimina no sustituida se forma una polietilenimina propoxilada (polietilenimina sustituida por grupos de alcohol isopropílico); esta polietilenimina propoxilada reacciona luego con un colorante reactivo. En forma alternativa, una polietilenimina no sustituida reacciona con un colorante reactivo que posteriormente es propoxilado.

Es evidente, a partir de la presente invención, que la propoxilación de la polietilenimina provee el sustituyente $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ de tal manera que la polietilenimina no sustituida esté sustituida por grupos de alcohol isopropílico.

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



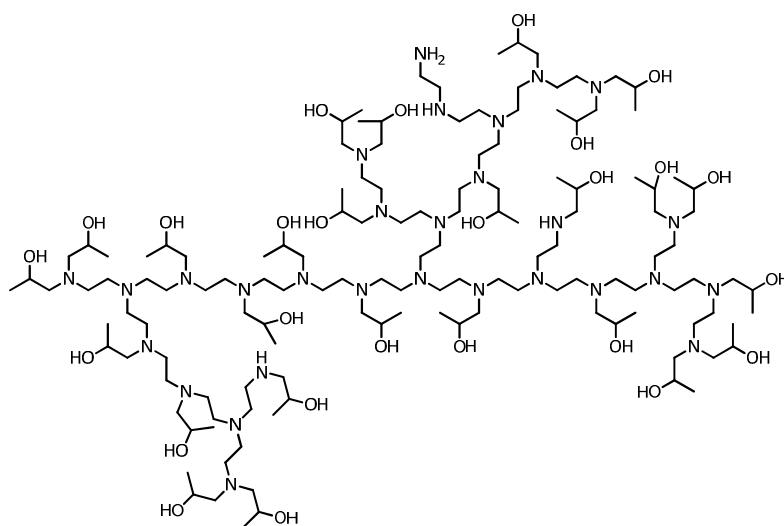
Una síntesis de ejemplo del colorante-polímero se ilustra a continuación:



(estructura 1)

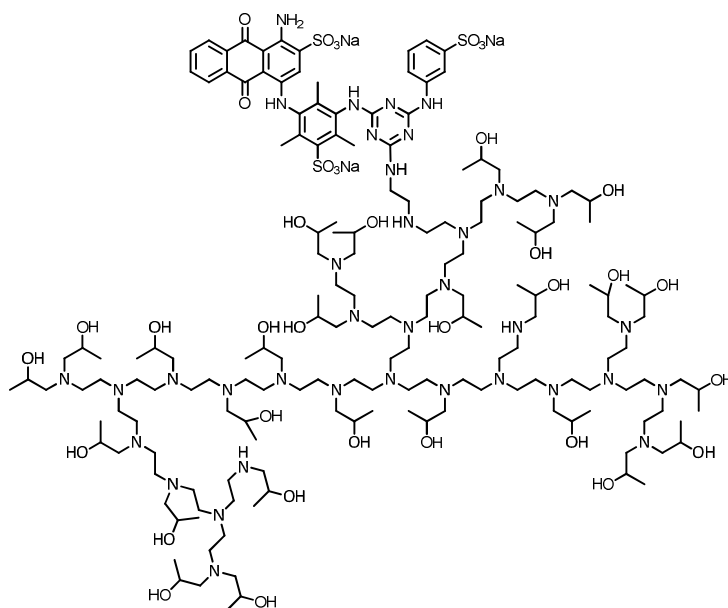
Una PEI no sustituida (estructura 1) que contiene 29 átomos de nitrógeno de los cuales 9 son primarios (es decir, NH_2), 13 son secundarios (es decir, NH) y 7 son terciarios, reacciona con 26 equivalentes molares de óxido de propileno para formar la estructura ilustrada abajo (estructura 2).

La PEI no sustituida (estructura 1) contenía $(2 \times 9) + (1 \times 13) = 31$ protones de los nitrógenos primarios y secundarios. Ante la reacción con 26 equivalentes molares de óxido de propileno, $26/31 \times 100 = 83,9\%$ mol de los protones de los nitrógenos primarios y secundarios fueron reemplazados por grupos de alcohol isopropílico (estructura 2).



(estructura 2)

La PEI propoxilada (Estructura 2) reacciona luego con 1 equivalente molar del colorante Reactivo Azul 49 para producir el colorante-polímero (estructura 3) de la invención.



(estructura 3).

En la estructura anterior, la PEI propoxilada ilustrada porta un cromóforo del colorante. Los colorantes-polímeros pueden portar una pluralidad de colorantes reactivos.

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

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

Cuando la polietilenimina tiene desde 10 hasta 200 átomos de nitrógeno de amina -con mayor preferencia, desde 15 hasta 45- la relación molar de colorante reactivo respecto de polímero abarca desde 0,2:1 hasta 1:1.

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

Agente tensoactivo

La composición para el lavado de ropa comprende desde 2 hasta 70 % en peso de un agente tensoactivo; con mayor preferencia, desde 10 hasta 30 % en peso. En general, los agentes tensoactivos no iónicos y aniónicos del sistema de agentes tensoactivos se puede elegir entre los agentes tensoactivos 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, 2da Edición, Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente, los agentes tensoactivos usados están saturados.

Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que se pueden usar 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, amidas, ácidos o alquil fenoles con óxidos de alquileo; especialmente, óxido de etileno ya sea solo o con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son los condensados de alquil C₆-C₂₂ fenol-óxido de etileno (EO), generalmente con 5 a 25 EO, es decir, 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes C₈-C₁₈ lineales o ramificados, primarios o secundarios, alifáticos, con óxido de etileno, generalmente con 5 a 40 EO, preferentemente 7 EO a 9

EO.

Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que se pueden emplear usualmente 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, en donde el término “alquilo” usado incluye 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 C₈-C₁₈ superiores, producidos por ejemplo a partir de sebo o aceite de coco; alquil C₉-C₂₀ benceno sulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil C₁₀-C₁₅ 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 C₁₁-C₁₅ benceno sulfonatos de sodio y alquil C₁₂-C₁₈ sulfatos de sodio. También son aplicables los agentes tensoactivos tales como los descritos en el documento de patente con el número EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia a la precipitación salina de las proteínas (*salting-out*), los agentes tensoactivos alquil poliglicósidos descritos en el documento de patente con el número EP-A-070 074, y los alquil monoglicósidos.

Los sistemas de agentes tensoactivos preferidos son mezclas de materiales activos detergentes aniónicos y no iónicos; en particular, los grupos y ejemplos de agentes tensoactivos aniónicos y no iónicos destacados en el documento de patente con el número EP-A-346 995 (Unilever). Se prefiere especialmente el sistema de agentes tensoactivos que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario C₁₆-C₁₈ junto con un etoxilato de alcohol primario C₁₂-C₁₅, 3 a 7 EO.

El detergente no iónico está presente preferentemente en cantidades inferiores al 50 % en peso del sistema de agentes tensoactivos; con mayor preferencia, inferiores al 20 % en peso. Los agentes tensoactivos aniónicos pueden estar presentes, por ejemplo, en cantidades en el rango que abarca desde aproximadamente 50 % hasta 100 % en peso del sistema de agentes tensoactivos.

En otro aspecto que también es preferido, el agente tensoactivo puede ser un agente tensoactivo catiónico de tal manera que la formulación sea un

acondicionador de telas.

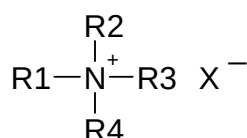
Compuesto catiónico

Cuando la presente invención se usa como acondicionador de telas, 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 C₁₂-C₂₂.

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



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

Una segunda clase de materiales para uso con la presente invención son el amonio cuaternario de la estructura anterior, en la cual R¹ y R² se seleccionan independientemente entre cadena de alqueno o alquilo C₁₂-C₂₂; R³ y R⁴ se seleccionan independientemente entre cadenas de alquilo C₁-C₄ y X⁻ es un anión compatible.

Una composición detergente de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la relación del (ii) material catiónico respecto del (iv) agente tensoactivo aniónico es de al menos 2:1.

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

Se prefiere que la relación de agente tensoactivo catiónico respecto de agente tensoactivo no iónico oscile entre 1:100 y 50:50; más preferentemente, entre 1:50 y 20:50.

El compuesto catiónico puede estar presente en una cantidad que abarca desde 1,5 % en peso hasta 50 % en peso del peso total de la composición. Preferentemente, el compuesto catiónico puede estar presente en una cantidad que abarca desde 2 % en peso hasta 25 % en peso; un rango de composición más preferido abarca desde 5 % en peso hasta 20 % en peso.

El material suavizante preferentemente está presente en una cantidad

que abarca desde 2 hasta 60 % en peso de la composición total; más preferentemente, desde 2 hasta 40 %; con mayor preferencia, desde 3 hasta 30 % en peso.

La composición opcionalmente comprende una silicona.

Mejoradores o agentes complejantes

Los materiales mejoradores se pueden seleccionar entre 1) materiales secuestradores de calcio, 2) materiales de precipitación, 3) materiales de intercambio de iones de calcio, y 4) mezclas de ellos.

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

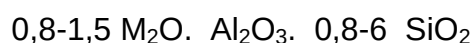
Los ejemplos de materiales mejoradores de precipitación incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio.

Los ejemplos de materiales mejoradores 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 de patente con el número EP-A-0.384.070.

La composición también puede contener entre 0 y 65 % de un mejorador o agente complejante tal como ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentaacético, ácido alquil o alquenilsuccínico, ácido nitrilotriacético o los otros mejoradores mencionados a continuación. Muchos mejoradores también son agentes estabilizadores de blanqueo en virtud de su habilidad para formar complejos de iones metálicos.

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

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



donde M es un catión monovalente; preferentemente, sodio. Estos materiales contienen algo de agua ligada, y es necesario que tengan una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg de CaO/g. Los

aluminosilicatos de sodio preferidos contienen entre 1,5 y 3,5 de unidades de SiO_2 en la fórmula anterior. Se pueden preparar fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y el aluminato de sodio, tal como se describe simplemente en la literatura. La relación de agente tensoactivo respecto de aluminosilicato (cuando está presente) preferentemente es superior a 5:2; más preferentemente, superior a 3:1.

A modo alternativo, o además de los mejoradores de aluminosilicato, es posible utilizar mejoradores de fosfato. En este arte, el término “fosfato” abarca las especies difosfato, trifosfato y fosfonato. Otras formas de mejoradores incluyen silicatos, tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos estratificados (por ejemplo, SKS-6 de Hoechst).

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

Agente fluorescente

La composición preferentemente comprende un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes son ampliamente conocidos, y muchos de ellos se encuentran disponibles a nivel comercial. Usualmente, 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 oscila generalmente entre 0,005 y 2 % en peso; más preferentemente, entre 0,01 y 0,1 % en peso. Las clases preferidas de agentes fluorescentes son las siguientes: compuestos di-estiril bifenilo, por ejemplo, Tinopal (marca registrada) CBS-X; compuestos de ácido di-amina estilbeno di-sulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca registrada) HRH; y compuestos pirazolina, por ejemplo Blankophor SN. Los agentes fluorescentes preferidos son los siguientes: 2 (4-estiril-3-sulfofenilo)-2H-naftol[1,2-d]triazol sódico, 4,4'-bis{[(4-anilino-6-(N metil-N-2 hidroxietil) amino 1,3,5-triazin-2-il)]amino}etilbeno-2-2' disulfonato disódico, 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il)]amino} estilbeno-2-2' disulfonato disódico, y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo disódico.

Se prefiere que la solución acuosa usada en el método tenga presente un agente fluorescente. Cuando un agente fluorescente está presente en la solución acuosa usada en el método, preferentemente está en el rango que oscila entre 0,0001 g/l y 0,1 g/l; con preferencia, entre 0,001 y 0,02 g/l.

Perfume

De manera preferente, la composición comprende un perfume. El perfume está preferentemente en el rango que oscila entre 0,001 y 3 % en peso; con mayor preferencia, entre 0,1 y 1 % en peso. Muchos ejemplos adecuados de perfumes se brindan 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 by Schnell Publishing Co.

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

En las mezclas de perfumes, preferentemente entre el 15 y 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 entre aceites cítricos, linalol, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

El perfume y la nota de cabeza se pueden usar para brindar el beneficio de la blancura de la invención.

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

Polímeros

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

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

Enzimas

Con preferencia, una o más enzimas están presentes en una composición para el lavado de ropa de la invención y al llevar a la práctica un método de la invención.

Preferentemente, el nivel de cada enzima en la composición para el lavado de ropa de la invención oscila entre 0,0001 % en peso y 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 ellas.

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 de patentes con los números EP 258 068 y EP 305 216, o de *H. insolens* tal como se describen en el documento de patente con el número WO 96/13580, una lipasa *Pseudomonas*, por ejemplo, de *P. alcaligenes* o *P. pseudoalcaligenes* (documento de patente con el número EP 218 272), *P. cepacia* (documento de patente con el número EP 331 376), *P. stutzeri* (documento de patente con el número GB 1,372,034), *P. fluorescens*, *Pseudomonas* sp. cepa SD 705 (documentos de patentes con los números WO 95/06720 y WO 96/27002), *P. wisconsinensis* (documento de patente con el número WO 96/12012), una lipasa *Bacillus*, por ejemplo, de *B. subtilis* (Dartois y colaboradores (1993), *Biochemica et Biophysica Acta*, 1131, 253-360), *B. stearothermophilus* (JP 64/744992) o *B. pumilus* (WO 91/16422).

Otros ejemplos son las variantes de lipasas tal como se describen en los documentos de patentes con los números 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).

El método de la invención se puede llevar 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 la presente, el término “fosfolipasa” es una enzima que tiene actividad hacia los fosfolípidos.

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 aminoalcohol. Las fosfolipasas son enzimas que participan en la hidrólisis de los

fosfolípidos. Es posible distinguir varios tipos de actividad de la fosfolipasa, con inclusión de fosfolipasas A₁ y A₂ que hidrolizan un grupo acilo graso (en la posición sn-1 y la sn-2, respectivamente) para formar lisofosfolípido; y lisofosfolipasa (o fosfolipasa B) que puede hidrolizar el grupo acilo graso remanente en lisofosfolípido. La fosfolipasa C y la fosfolipasa D (fosfodiesterasas) liberan diacil glicerol o ácido fosfatídico, respectivamente.

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

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, preferentemente una proteasa microbiana alcalina o una proteasa del tipo tripsina. Las enzimas proteasas disponibles a nivel comercial 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 se puede llevar a cabo en presencia de cutinasa, clasificada en EC 3.1.1.74. La cutinasa usada de acuerdo con la invención puede ser de cualquier origen. Preferentemente, las cutinasas son de origen microbiano; en particular, de origen bacteriano, fúngico o de levadura.

Las amilasas adecuadas (alfa y/o beta) incluyen aquéllas 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 de patente con el número GB 1.296.839, o las cepas de *Bacillus* sp. descritas en los documentos de patentes con los números 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.).

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* descritas en los documentos de patentes con los números 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).

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

Otras enzimas adecuadas para uso se describen en los documentos de patentes con los números WO2009/087524, WO2009/090576, WO2009/107091, WO2009/111258 y WO2009/148983.

Estabilizadores enzimáticos

Cualquier enzima presente en la composición puede ser estabilizada por medio de 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 ser formulada tal como se describe, por ejemplo, en los documentos de patentes con los números WO 92/19709 y WO 92/19708.

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

El artículo indefinido “un” o “una” y su correspondiente artículo definido “el” y “la” se utilizan en la presente con el significado de “al menos uno”, o “uno

o más”, a menos que se especifique lo contrario.

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

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

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

Preferentemente, la composición es un detergente líquido. El detergente líquido puede estar contenido dentro de una dosis unitaria; por ejemplo, 20 ml de líquido contenido dentro de una película de alcohol polivinílico. Dentro de los detergentes líquidos, los colorantes-polímeros tienen la ventaja adicional de mostrar baja formación de manchas en la tela al contacto puro del líquido con la tela.

Preferentemente, el pH de la composición cuando se disuelve en agua a 2 g/l está en el rango que oscila entre 7 y 9.

Las condiciones de lavado doméstico incluyen lavado manual de la ropa en agua a temperaturas comprendidas entre 278 y 335 K, preferentemente entre 283 K y 305 K y lavado mecánico en lavarropas de carga frontal o superior a temperaturas del agua comprendidas entre 278 y 368, preferentemente entre 283 y 335 K.

Ejemplos

Ejemplo 1

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

Una solución acuosa al 50 % en peso de un núcleo de PEI ramificado con un peso molecular promedio de 1300, que contenía un promedio de 12 nitrógenos primarios, 11 secundarios y 8 terciarios por PEI, se sometió a

reacción con tosilo $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{CH}_3$ en la relación molar de 1:0, 1:1 y 1:20 (PEI: tosilo $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{CH}_3$). El tosilo $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{CH}_3$ se agregó para formar una cadena etoxilada y la mezcla se agitó a 20 °C durante 24 horas. Después de la reacción, se agregó colorante reactivo azul antraquinona (Reactivo Azul 261) en una relación molar de polímero:colorante de 1:0,4, y la mezcla se calentó a 60 °C durante 2 horas. La mezcla de reacción luego se enfrió, y el pH se ajustó a 7 con HCl. El tosilo $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{CH}_3$ se agregó para formar cadenas etoxiladas unidas a la PEI.

Ejemplo 2

Se preparó la siguiente composición líquida.

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

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

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

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

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

Los resultados se resumen en la tabla que sigue:

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

La Referencia 1 es una PEI no alcoxilada del documento de patente con el número WO2011/047987.

La Referencia 2 es una PEI etoxilada del documento de patente con el número WO2011/047987, donde el 2,9 % mol de los protones de los nitrógenos primarios y secundarios han sido reemplazados por grupos etoxi.

La Referencia 3 es una PEI etoxilada del documento de patente con el número WO2012/119859, donde el 57,1 % mol de los protones de los nitrógenos primarios y secundarios han sido reemplazados por grupos etoxi.

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

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

primarios y secundarios fue reemplazado por grupos de alcohol isopropílico.

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

Formulaciones de ejemplo

Formulaciones líquidas

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

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

El colorante tonalizador es colorante con CAS-No 72749-80-5.

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

Formulaciones en polvo

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

El Polímero 3 se agregó mediante gránulos secados por aspersion tal como se describe en el documento de patente con el número WO2012/172038.

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

REIVINDICACIONES

1. Un colorante-polímero azul o violeta que comprende una polietilenimina covalentemente unida a un colorante reactivo, donde la polietilenimina tiene desde 6 hasta 1.000.000 átomos de nitrógeno de amina, caracterizado porque desde un porcentaje que abarca desde el 20 hasta el 95 % mol de la totalidad de los protones de los átomos de nitrógeno de amina primarios y secundarios de la polietilenimina no sustituida son protones sustituidos por grupos de alcohol isopropílico.

2. Un colorante-polímero de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la polietilenimina contiene desde 15 hasta 45 átomos de nitrógeno de amina.

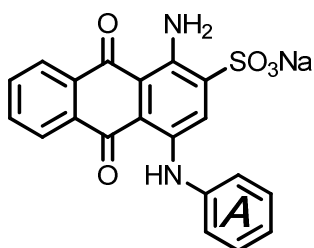
3. Un colorante-polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque un porcentaje que abarca desde el 57 hasta el 80 % mol de los protones de los átomos de nitrógeno de amina primarios y secundarios son protones sustituidos por grupos de alcohol isopropílico.

4. Un colorante-polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el grupo reactivo del colorante reactivo se selecciona entre grupos reactivos heterocíclicos, 2-bromoprop-2-enamido, 2,3-dibromopropanamido, y un grupo reactivo sulfooxietilsulfonilo ($-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$).

5. Un colorante-polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cromóforo del colorante reactivo se selecciona entre mono-azo, bis-azo y antraquinona.

6. Un colorante-polímero de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el cromóforo del colorante reactivo es antraquinona.

7. Un colorante-polímero de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el colorante reactivo es un colorante antraquinona de la forma:



en donde el anillo A está sustituido por un grupo reactivo seleccionado

entre diclorotriazinilo, difluorocloropirimidina, monofluorotrazinilo, monofluoroclorotrazinilo, dicloroquinoxalina; difluorotriazina, monoclorotriazinilo, tricloropirimidina 2-bromoprop-2-enamido, 2,3-dibromopropanamido, y un grupo reactivo sulfooxietilsulfonilo ($-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$).

8. Un colorante-polímero de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el anillo A está sustituido por uno o más grupos orgánicos seleccionados entre alquilo C1-C8 y SO_3Na .

9. Un colorante-polímero de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la antraquinona colorante se selecciona entre Reactivo azul 1; Reactivo azul 2; Reactivo azul 4; Reactivo azul 5; Reactivo azul 6; Reactivo azul 12; Reactivo azul 16; Reactivo azul 19; Reactivo azul 24 ; Reactivo azul 27; Reactivo azul 29; Reactivo azul 36; Reactivo azul 44; Reactivo azul 46 ; Reactivo azul 47; Reactivo azul 49; Reactivo azul 50; Reactivo azul 53; Reactivo azul 55; Reactivo azul 61; Reactivo azul 66; Reactivo azul 68; Reactivo azul 69; Reactivo azul 74; Reactivo azul 86; Reactivo azul 93; Reactivo azul 94; Reactivo azul 101; Reactivo azul 103; Reactivo azul 114; Reactivo azul 117; Reactivo azul 125; Reactivo azul 141; Reactivo azul 142; Reactivo azul 145; Reactivo azul 149; Reactivo azul 155; Reactivo azul 164; Reactivo azul 166; Reactivo azul 177; Reactivo azul 181; Reactivo azul 185; Reactivo azul 188; Reactivo azul 189; Reactivo azul 206; Reactivo azul 208; Reactivo azul 246; Reactivo azul 247; Reactivo azul 258; Reactivo azul 261; Reactivo azul 262; Reactivo azul 263; Reactivo azul 172; Reactivo violeta 22; Reactivo violeta 31; y Reactivo violeta 34.

10. Una composición para el lavado de ropa que comprende desde 0,001 hasta 2,0 % en peso del colorante-polímero tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y desde 2 hasta 70 % en peso de agente tensoactivo.

11. Un método doméstico para tratar una tela, que comprende los siguientes pasos:

(i) tratar una tela con una solución acuosa del colorante-polímero tal como se define una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la solución acuosa comprende desde 10 ppb hasta 5000 ppm del colorante-polímero, y desde 0,0 g/l hasta 6 g/l de un agente tensoactivo; y

(ii) opcionalmente, enjuagar y secar la tela.

12. Un método doméstico para tratar una tela de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque la solución acuosa comprende desde

0,2 hasta 4 g/l de un agente tensoactivo.

13. Un método doméstico para tratar una tela de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque la solución acuosa comprende un agente fluorescente en el rango que oscila entre 0,0001 g/l y 0,1 g/l.

Sheet No. 1.....

Box No. VIII (ii) DECLARATION: ENTITLEMENT TO APPLY FOR AND BE GRANTED A PATENT

The declaration must conform to the standardized wording provided for in Section 212; see Notes to Boxes Nos. VIII, VIII (i) to (v) (in general) and the specific Notes to Box No. VIII (ii). If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent (Rules 4.17(ii) and 51bis.1(a)(ii)), in a case where the declaration under Rule 4.17(iv) is not appropriate:

in relation to international application no. PCT/EP2014/069565

Unilever PLC is entitled to apply for and be granted a patent by virtue of the following:

An assignment from Unilever UK Central Resources Limited to Unilever PLC, dated 17th September 2013;

Unilever UK Central Resources Limited is entitled as employer of the inventors, Stephen Norman BATCHELOR, Jayne Michelle BIRD and Karen Maria DEVINE

Unilever NV is entitled to apply for and be granted a patent by virtue of the following:

An assignment from Unilever PLC to Unilever NV, dated 8th August 2014;

And an assignment from Unilever UK Central Resources Limited to Unilever PLC, dated 17th September 2013;

Unilever UK Central Resources Limited is entitled as employer of the inventors, Stephen Norman BATCHELOR, Jayne Michelle BIRD and Karen Maria DEVINE

☐ This declaration is continued on the following sheet, "Continuation of Box No. VIII (ii)".

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/EP2014/069565

International filing date (day/month/year)
12.09.2014

Priority date (day/month/year)
17.09.2013

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C09B69/10 C11D3/42

Applicant
UNILEVER PLC

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel. +49 89 2399 - 0
Fax: +49 89 2399 - 4465

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Telephone No. +49 89 2399-0



Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))
3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing filed or furnished:
 - a. (means)
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - b. (time)
 - ☐ in the international application as filed
 - ☐ together with the international application in electronic form
 - ☐ subsequently to this Authority for the purposes of search
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>2-13</u>
	No: Claims	<u>1</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-13</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-13</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

The examination is being carried out on the **following application documents**

Description, Pages

1-24 as originally filed

Claims, Numbers

1-14 as originally filed

Reference is made to the following documents; the numbering will be adhered to in the rest of the procedure.

- D1 CN 101 768 372 A (UNIV DONGHUA) 7 July 2010
- D2 WO 2012/119859 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]; BATCHELO) 13 September 2012
- D3 WO 99/01530 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 14 January 1999

The present application is directed to a blue or violet dye polymer comprising a polyethylene imine covalently bound to a reactive dye, the polyethylene imine having from 6 to 1000000 amine nitrogen atoms, wherein from 20 to 95 mol% of the totality of the protons of the primary and secondary amine nitrogen atoms of the unsubstituted polyethylene imine are substituted by **iso-propyl alcohol** groups (claim 1), a laundry composition comprising the said dye polymer (claim 11), a domestic method of treating a textile by the said dye polymer in an aqueous solution (claim 12).

BOX V

Novelty Article 33(2) PCT

The present application does not meet the requirements of Article 33(1) PCT because the subject-matter of claim 1 is not new within the meaning of Article 33 (2) PCT.

Document D1 is directed to new antibacterial naphthalene derivative reactive dyes (Abstract). Dye polymer (page 4) obtained first by reacting a monoazo reactive dye (Reactive Red 2) with polyethylene imine backbone which is then reacted with propylene oxide results in polymeric dye bearing iso-propanol substituted polyethylene imine.

Even if in D1, it is not stated that the resulting polymeric dye is blue or violet, D1 is considered as implicitly novelty destroying to claim 1 as the said claim does not limit the type of the reactive dye to be used to obtain a blue or violet polymeric dye.

The burden is properly upon the applicant to prove by way of tangible evidence that the prior art composition does not necessarily possess characteristics attributed to the claimed polymeric dye.

The said example of document D1 falls within the scope of present claim 1.

Inventive Step Article 33(3) PCT

The present application does not meet the requirements of Article 33(1) PCT because the subject-matter of claims 1 to 13 does not involve an inventive step within the meaning of 33(3) PCT.

1. Document D2 is considered to be the closest prior art and is directed to polymeric shading dye and their use in laundry applications (page 1, line 5. Example 1 is the synthesis of the dye polymer which is obtained by treating ethoxylated polyethylene imine (page 26). The said polymer is then reacted with Reactive Blue 4 dye.

The difference between the subject-matter of present claim 1 and the said example of document D2 is the alkyoxylation agent used which should be propylene oxide resulting in iso-propanol substituted polyethylene imine backbone on file and is a ethoxylated PEI in the said example of document D2.

Document D1 is considered to be the closest prior art and is directed to polymeric shading dye and their use in laundry applications (page 1, line 5. Example 1 is the synthesis of the dye polymer which is obtained by treating ethoxylated polyethylene imine (page 26). The said polymer is then reacted with Reactive Blue 4 dye.

The difference between the subject-matter of present claim 1 and the said example of document D1 is the alkyoxylation agent used which should be propylene oxide resulting in iso-propanol- and polyalkoxyl resulting in alkoxyl substituted polyethylene imine backbone on file and is a ethoxylated PEI in the said example of document D1.

The objective technical problem starting from document D1 can be seen as to obtain an **improved dye polymer** with better whiteness perception properties.

The solution proposed in present application is the polymeric dyes of claim 1.

The applicant is advised that the scope of claim 1 could not be considered as being inventive because the problem exposed would **not be solved credibly** over the whole scope of claim 1.

The evidence on file is limited to reactive blue dyes 261, 171 and 19 of claim 10.

Therefore the problem should be reformulated in a less ambitious manner as the provision of **alternative polymeric dyes with improved whiteness perception**. As the polymeric dyes of D1 solve already this problem (D1, page 28, lines 8 and 9), this less ambitious problem cannot be considered inventive either under Article 33(3) PCT.

2. The laundry composition claim 10 and domestic method of treating a textile claim 11 would be inventive only if the said dye polymer is inventive.



- (51) **International Patent Classification:**
C09B 69/10 (2006.01) *C11D 3/42* (2006.01)
- (21) **International Application Number:**
PCT/EP2014/069565
- (22) **International Filing Date:**
12 September 2014 (12.09.2014)
- (25) **Filing Language:** English
- (26) **Publication Language:** English
- (30) **Priority Data:**
13184722.0 17 September 2013 (17.09.2013) EP
- (71) **Applicant** (for AE, AG, AU, BB, BH, BN, BW, BZ, CA, CY, EG, GB, GD, GH, GM, IE, IL, IN, KE, KN, LC, LK, LS, MT, MW, MY, NA, NG, NZ, OM, PG, QA, RW, SA, SC, SD, SG, SL, SZ, TT, TZ, UG, VC, ZA, ZM, ZW only): **UNILEVER PLC** [GB/GB]; a company registered in England and Wales under company, no. 41424 of Unilever House, 100 Victoria Embankment, London Greater London EC4Y 0DY (GB).
- (71) **Applicant** (for all designated States except AE, AG, AU, BB, BH, BN, BW, BZ, CA, CY, EG, GB, GD, GH, GM, IE, IL, IN, KE, KN, LC, LK, LS, MT, MW, MY, NA, NG, NZ, OM, PG, QA, RW, SA, SC, SD, SG, SL, SZ, TT, TZ, UG, US, VC, ZA, ZM, ZW): **UNILEVER N.V.** [NL/NL]; Weena 455, NL-3013 AL Rotterdam (NL).
- (71) **Applicant** (for US only): **CONOPCO, INC., D/B/A UNILEVER** [US/US]; 800 Sylvan Avenue, AG West, S. Wing, Englewood Cliffs, NJ 07632 (US).
- (72) **Inventors:** **BATCHELOR, Stephen, Norman**; Unilever R&D Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral Merseyside CH63 3JW (GB). **BIRD, Jayne, Michelle**; Unilever R&D Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral Merseyside CH63 3JW (GB). **DEVINE, Kar-**

en, Maria; Unilever R&D Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral Merseyside CH63 3JW (GB).

- (74) **Agents:** **AVILA, David, Victor** et al.; Unilever PLC, Unilever Patent Group, Colworth House, Sharnbrook, Bedfordshire MK44 1LQ (GB).

(81) **Designated States** (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Designated States** (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))
- of inventorship (Rule 4.17(iv))

Published:

- with international search report (Art. 21(3))

(54) **Title:** DYE POLYMER

(57) **Abstract:** The present invention provides dye polymers.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference C4800WOC/RJG	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/EP2014/069565	International filing date (<i>day/month/year</i>) 12 September 2014 (12-09-2014)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 17 September 2013 (17-09-2013)
Applicant UNILEVER PLC		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6**bis**(a)).

c. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box No III)

4. With regard to the **title**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings**,

- a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____
☐ as suggested by the applicant
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
- b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/069565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09B69/10 C11D3/42
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09B C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101 768 372 A (UNIV DONGHUA) 7 July 2010 (2010-07-07) abstract Dye Polymer; page 4	1
Y	----- WO 2012/119859 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]; BATCHELO) 13 September 2012 (2012-09-13) cited in the application page 1, line 5 page 26; example 1 page 28, lines 10-15	1-13
Y	----- WO 99/01530 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 14 January 1999 (1999-01-14) page 1, paragraph first ----- -/-	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 2014

Date of mailing of the international search report

28/11/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Durand-Oral, Ilknur

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/069565

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/047987 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]; BATCHELO) 28 April 2011 (2011-04-28) cited in the application the whole document -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/069565

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 101768372	A	07-07-2010	NONE
WO 2012119859	A1	13-09-2012	EP 2683775 A1 15-01-2014 US 2013333122 A1 19-12-2013 WO 2012119859 A1 13-09-2012
WO 9901530	A1	14-01-1999	AR 016298 A1 04-07-2001 AT 262578 T 15-04-2004 BR 9810531 A 29-08-2000 CA 2295214 A1 14-01-1999 CN 1268160 A 27-09-2000 DE 69822631 D1 29-04-2004 DE 69822631 T2 10-02-2005 EP 0996701 A1 03-05-2000 ES 2218831 T3 16-11-2004 JP 2002507244 A 05-03-2002 JP 2009108322 A 21-05-2009 PT 996701 E 30-07-2004 US 6075000 A 13-06-2000 WO 9901530 A1 14-01-1999 ZA 9805774 A 06-01-1999
WO 2011047987	A1	28-04-2011	AR 078726 A1 30-11-2011 AU 2010309968 A1 19-04-2012 CA 2777308 A1 28-04-2011 EA 201270587 A1 30-11-2012 EP 2491105 A1 29-08-2012 JP 2013508490 A 07-03-2013 KR 20120100937 A 12-09-2012 US 2012225803 A1 06-09-2012 WO 2011047987 A1 28-04-2011

		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO TEMÁTICO	
PATENTE DE INVENCION ____ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____			
(21) No. de solicitud: (51) Clasificación Internacional: C09B 69/10		(22) Fecha de solicitud: 25-02-16	
(71) Solicitante(s): UNILEVER N.V.			
(72) Inventor(es): BATCHELOR, Stephen, Norman; BIRD, Jayne, Michelle y DEVINE, Karen, Maria.			
(74) Apoderado: ALICIA LLORED A RICAURTE			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 13184722.0	(32) Fecha 17-09-13	(33) País EP
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 17-04-16 (86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT Fecha de presentación de la solicitud: 12-09-14 No. de solicitud: PCT/EP2014/069565		(87) Publicación internacional Fecha: 26-03-15 No. Publicación: WO 2015/039977 A1	
(54) Título:		COLORANTE-POLÍMERO	
(57) Resumen: Resumen.- La presente invención provee colorantes-polímeros. Sector: Química. Colorantes poliméricos.			

		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS	
PATENTE DE INVENCION ____ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ____ DISEÑO INDUSTRIAL ____			
(21) No. de solicitud: (51) Clasificación Internacional: C09B 69/10		(22) Fecha de solicitud: 25-02-16	
(71) Solicitante(s): UNILEVER N.V.			
(72) Inventor(es): BATCHELOR, Stephen, Norman; BIRD, Jayne, Michelle y DEVINE, Karen, Maria.			
(74) Apoderado: ALICIA LLORED A RICAURTE			
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 13184722.0	(32) Fecha 17-09-13	(33) País EP
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 17-04-16 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 12-09-14 No. de solicitud: PCT/EP2014/069565		(87) Publicación internacional Fecha: 26-03-15 No. publicación: WO 2015/039977 A1	
(54) Título:		COLORANTE-POLÍMERO	

		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) No. de solicitud:		(51) Int Cl: C09B 69/10	
(22) Fecha de solicitud: 25-02-16		(71) Solicitante(s): UNILEVER N.V.	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 13184722.0	(32) Fecha 17-09-13	(33) País EP
		(72) Inventor(es): BATCHELOR, Stephen, Norman; BIRD, Jayne, Michelle y DEVINE, Karen, Maria.	
		(74) Apoderado: ALICIA LLORED A RICAURTE	
(85)	Fecha límite inicio fase nacional: 17-04-16	(87) Publicación internacional	
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT	Fecha: 26-03-15	
	Fecha de presentación de la solicitud: 12-09-14	No. publicación: WO 2015/039977 A1	
	No. de solicitud: PCT/EP2014/069565		
54) Título: "COLORANTE-POLÍMERO"			

Resumen - Sector(es):

Resumen.-

La presente invención provee colorantes-polímeros.

Sector: Química. Colorantes poliméricos.

ANEXO

El documento que acredita la calidad de REPRESENTANTES LEGALES en Bogotá de los doctores **ALICIA LLOREDA** y/o **GUSTAVO TAMAYO** y/o **IGNACIO SANTAMARIA** y/o **ENRIQUE ALVAREZ** para TODOS LOS ASUNTOS RELACIONADOS CON LA PROPIEDAD INDUSTRIAL de la sociedad peticionaria, que faculta a cada uno de dichos abogados para actuar individualmente, se está presentando con esta solicitud. En consecuencia, ruego a usted reconocer la personería de cada uno de dichos Representantes Legales para actuar dentro del presente expediente, a fin de que cualquiera de ellos pueda intervenir en cualquier tiempo respecto de la solicitud en él contenida.


ALICIA LLOREDA RICAURTE

T.P. No. 53.215

TRADUCCION OFICIAL No. 2004-08-12-406 de un documento escrito en Inglés/ Español, la cual para efectos del presente lleva el sello personal de **Martha Lucia Arciniegas M.**, Traductora e Intérprete Oficial en virtud de la Res 1523 /88 del Ministerio de Justicia.

Legalización de un Poder de Representación Legal conferido a ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO, y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ otorgado por **UNILEVER N.V.**

Dado y firmado el 13 de julio del 2004

(fdo)

Richard Duncan Heath

Nicole Hope

Debidamente autorizado

SE DEBE LEGALIZAR MEDIANTE NOTARIO AL DORSO Página

Sigue en Español legalización, mediante Notario, de la firma precedente.

(fdo)

WILLIAM BRIGNALL KENNAIR, Notario Público

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

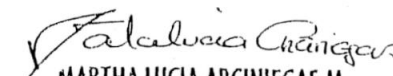
REINO UNIDO DE GRAN BRETAÑA E IRLANDA DEL NORTE

1. País: Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte
2. Este documento público
ha sido firmado por **William Brignall Kennair**
3. actuando como **Notario Público**
4. y lleva el sello/estampilla de **Dicho Notario Público**

Certificado

5. en Londres
 6. el 14 de julio del 2004
 7. Por el Secretario Principal de Su Majestad para Asuntos Exteriores y del
Commonwealth
 8. No. G464139
 9. Timbre/Sello
 10. Firma
- Aparece el Sello de la Oficina
de Asuntos Exteriores y del
Commonwealth
- W. Glass

Según mi leal saber y entender, esta es una traducción fiel y completa de
su original en inglés de la cual se deja copia para futuras referencias.


MARTHA LUCIA ARCINIEGAS M.
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCION 1523/88 MINJUSTICIA

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

RESPONSABLE DE TEXTO

55743

2004 AGO 11 P 12:55

Marta Arango
CIVIL
DOCUMENTO DESAMPERA
LAS FUNCIONES INDICADAS

JEFE DE SECCION
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

KAMER VAN KOOPHANDEL
ROTTERDAM.

Número Archivo 24051830

Página 00001 Extracto Limitado

Traducción al inglés de un extracto del registro comercial de la Cámara de
Industria y Comercio de Rotterdam

Persona legal:

Forma jurídica	Naamloze Vennootschap) (Compañía de Responsabilidad Limitada Pública)...
Nombre	Unilever N.V.
Sede Estatutaria	Rotterdam
Primer registro en el registro comercial	09-11-1927
Escritura de la última enmienda de los artículos	13-05-2004
Capital autorizado	EUR 697. 641.704,22
Capital emitido	EUR 411. 862.272,26
Capital pagado	EUR 411. 862.272.26
	(Capital convertido a euros según el art. 2: 2:67c B.W.)
Existen diferentes clases de acciones	Consultar el archivo de registro comercial

Empresa:

Razón social	: Unilever N.V.
Dirección	: Weena 455, 3013 AL Rotterdam
Dirección de correo	: Postbus 760, 3000DK Rotterdam
Número telefónico	: 010-2174000
Número de fax	: 010-2174798

Página 00002 sigue

Descripción Negocio realizado : OBTENER INTERESES EN SOCIEDADES,
ASI COMO MANEJO Y FINANCIAMIENTO

Empleados : 0

Este extracto contiene una selección de personas en ejercicio de un cargo público

Nombre : Fitzgerald, Niall William Arthur
Fecha y lugar de nacimiento : 13-09-1945, Flijo, Irlanda
Dirección : Warreners Lane, Weybridge kt13 Olq,
United Kingdom

Fecha de ingreso a la oficina : 20-05-1987

Cargo : Uitvoerend bestuurder

Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros
directores/ otros, ver artículos.....

Fecha de Autoridad Representativa : 13-05-2004.....

Nombre : Burgmans, Antony
Fecha y lugar de nacimiento : 13-02-1947, Rotterdam
Dirección : 1 Danesmead, Cobham, Surrey, kt11 2en,
United Kingdom

Fecha de ingreso a la oficina : 08-05-1991

Cargo : Uitvoerend bestuurder

Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros
directores/ otros, ver artículos.....

Página 00003 sigue

Fecha de Autoridad Representativa : 13-05-2004.....

Nombre : Butler, Alan Clive

Fecha lugar de nacimiento : 22-06-1946, Bogota, Colombia

Dirección : 1 Campden Hill Gardens, London w8 7au
United Kingdom.....

Fecha de ingreso a la oficina : 06-05-1992

Cargo : Uitvoerend bestuurder

Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros
directores/ otros, ver artículos.....

Fecha de Autoridad Representación : 13-05-2004

Nombre : Markham, Rudolph Harold Peter

Fecha y lugar de nacimiento : 13-03-1946, Alresford, United Kingdom

Dirección : 48 Trinity Church Road 17 CALDW HS,
Barnes London sw13 8rj, United Kingdom

Fecha de ingreso a la oficina : 06-05-1998

Cargo : Uitvoerend bestuurder

Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros
directores/ otros, ver artículos.....

Fecha de Autoridad Representativa : 13-05-2004

Página 00004 sigue

Nombre : Cescau, Patrick Jean Pierre
Fecha y Lugar de Nacimiento : 27-09-1948, Paris, Francia
Dirección : 10ª Gloucester Park App ASHBURN, Place,
Kensington, London, United Kingdom
Fecha de ingreso a la oficina : 04-05-1999
Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros
directores/ otros, ver artículos.....
Fecha de Autoridad
Representación : 13-05-2004

Nombre : van Heemstra, André René
Fecha y Lugar de Nacimiento : 31-01-1946, Zwolle
Dirección : Floris Grijpstraat 13, 2596XD's Gravenhage
Fecha de ingreso a la oficina : 03-05-2000
Cargo : Uitvoerend bestuurder
Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros
directores/ otros, ver artículos.....
Fecha de Autoridad
Representación : 13-05-2004

Página 00005 sigue

Nombre : Dadiseth, Keki Bomi

Fecha y Lugar de Nacimiento : 20-12-1945, PuneCMS, India

Dirección : Gloucester Park app. 10 A Asburn, Place
Kensington London, United Kingdom

Fecha de ingreso a la oficina : 03-05-2000

Cargo : Uitvoerend bestuurder

Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros
directores/ otros, ver artículos.....)

Fecha de Autoridad
Representativa : 13-05-2004

Nombre : van der Graaf, Cornelis Job

Fecha y Lugar de Nacimiento : 02-11-1950, Goes

Dirección : Kievietstraat 34, 2243GD Wassenaar

Fecha de ingreso a la oficina : 13-05-2004

Cargo : Uitvoerend bestuurder

Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros
directores/otros, ver artículos.....)

Nombre : Gonzalez Laporte, Claudio Xavier

Fecha y Lugar de Nacimiento : 22-05-1934, Cananea, Son., Mexico

Dirección : Santa Anita 190, Edo de Mexico C.P. 53900
México

Fecha de ingreso a la oficina : 13-05-2004
Cargo : Niet-uitvoerend bestuurder
Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros directores/otros, ver artículos.....)

Nombre : Baroness Chalker, Lynda
Fecha y Lugar de Nacimiento : 29-04-1942, Hitchin, United Kingdom
Dirección : 11 The Winery, London SW8 1JR, United Kingdom

Fecha de ingreso a la oficina : 13-05-2004
Cargo : Niet-uitvoerend bestuurder
Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros directores/otros, ver artículos.....)

Nombre : Lord Brittan of Spennithorne, Leon
Fecha y Lugar de Nacimiento : 25-09-1939, London, United Kingdom
Dirección : 1 Carlisle Mansions, London SW1, United Kingdom

Fecha de ingreso a la oficina : 13-05-2004
Cargo : Niet-uitvoerend bestuurder
Facultades : Autorizado conjuntamente (con otro directores/otros, ver artículos.....)

Página 00007 sigue

Nombre : Collomb, Bertrand Pierre Charles
Fecha y Lugar de Nacimiento : 14-08-1942, Lyon, Francia

Dirección : 4 Rue de la Lota, Paris 75116, Francia

Fecha de ingreso a la oficina : 13-05-2004

Cargo : Niet-uitvoerend bestuurder

Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros
directores/otros, ver artículos.....)

Nombre : Dik, Wim
Fecha y Lugar de Nacimiento : 11-01-1939, Rotterdam

Dirección : Antwerpse Baan 10. 5269KB HELVOIRT

Fecha de ingreso a la oficina : 13-05-2004

Cargo : Niet-uitvoerend bestuurder

Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros
directores, ver artículos.....)

Nombre : Fanjul Martin, Oscar
Fecha y Lugar de Nacimiento : 20-05-1949, Santiago de Chile, Chile

Dirección : Juan Belmonte 11, Madrid 28043, España

Fecha de ingreso a la oficina : 13-05-2004
Cargo : Niet-uitvoerend bestuurder

Página 00008 sigue

Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros directores/otros, ver artículos.....

Nombre : Kopper, Hilmar

Fecha y Lugar de Nacimiento : 13-03-1935, Oslanin, República Federal Alemana

Dirección : Himburg 9, Rothenbach D-56459, República Federal Alemana

Fecha de ingreso a la oficina : 13-05-2004

Cargo : Niet-uilvoerend bestuurder

Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros directores/otros, ver artículos.....

Nombre : Simon of Highbury, David Alec Gwyn Roberts

Fecha y Lugar de Nacimiento : 24-07-1939, London, United Kingdom

Dirección : 6 St. Mary's Grove Canonbury, London N1 2NT United Kingdom

Fecha de ingreso a la oficina : 13-05-2004

Cargo : Niet-uilvoerend bestuurder

Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros directores/otros, ver artículos.....

Página 00009 sigue

Nombre : van der Veer, Jeroen
Fecha y Lugar de Nacimiento : 27-10-1947, Utrecht
Dirección : Adres afgeschermd, o.g.v. art 32 Hrb
Fecha de ingreso a la oficina : 13-05-2004
Cargo : Niet-uitvoerend bestuurder
Facultades : Autorizado conjuntamente (con otros
directores/ otros, ver artículos.....)

Emitido por la Cámara de Comercio

Rotterdam, 28-07-2004

(fdo) Mw. C. Mijnsbergen- Van de Morter

APOSTILLA

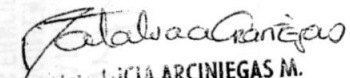
(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

1. País: **Países Bajos**
2. Este documento público ha sido firmado por **Mijnsbergen van de Mortel**
3. actuando como **Funcionario Cámara Comercio**
4. y lleva el sello/estampilla de **Dicho Notario Público**

Certificado

5. en Rotterdam
6. el 4 de agosto del 2004
7. Por el Secretario de la Corte del Distrito
8. No. **147560**
9. Timbre/Sello
10. Firma
(firma ilegible)

Según mi leal saber y entender, esta es una traducción fiel y completa de su original en inglés de la cual se deja copia para futuras referencias.


LUCÍA ARCINIEGAS M.
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
RESOLUCIÓN 1523/88 MINJUSTICIA

SECRET

Martha Arriaga
EJ 34
DOCUMENTO DE TRABAJO
LAS FUNDACIONES INMOBILIARIAS

(Faint circular stamp)

1957
JAN 24
FBI

SAHIA DE BOGOTA C.

John Venn & Sons

Scrivener Notaries
Translators

William B Kennair LL.B. • Jessica M Reeve M.A.

Associates: Agnes Corless • Jonathan P Coutts M.A., MFL

Consultants: Keith F C Baker LL.B., FLL • Bridget M Ellison B.A.

95 Aldwych London WC2B 4JF
United Kingdom

Telephone: 020 7395 4300

Fax: 020 7395 4310

e-mail: notary@johnvenn.co.uk

<http://www.johnvenn.co.uk>

Yo, don WILLIAM BRIGNALL KENNAIR, Notario Público debidamente admitido, con competencia para actuar en Inglaterra y Gales y con ejercicio en Londres, Inglaterra, certifico por las presentes:

1. QUE el Poder que se adjunta fue firmado en nombre y representación de UNILEVER N.V. con oficinas en Weena 455, 3013 AL, Rotterdam, Países Bajos, por don RICHARD DUNCAN HEATH y doña NICOLA HOPE, ambos Firmantes debidamente Autorizados de la referida Sociedad;

2. Y QUE el referido Poder, así firmado, ha sido debidamente otorgado en representación de la referida Sociedad.

EN TESTIMONIO de lo cual expido este Certificado bajo mi firma y Sello Notarial en Londres, el día catorce de julio de dos mil cuatro.

W B Kennair
Not Pub



APOSTILLE

(Hague Convention of 5 October 1961 / Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

UNITED KINGDOM OF GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND

1. Country: United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland
Pays: Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord

This public document / Le présent acte public

2. Has been signed by William Brignall Kennair
a été signé par

3. Acting in the capacity of Notary Public
agissant en qualité de

4. Bears the seal/stamp of The Said Notary Public
est revêtu du sceau/timbre de

5. at London/à Londres
Certified/Attesté
6. the/le 14 July 2004

7. by Her Majesty's Principal Secretary of State for Foreign and Commonwealth Affairs /
par le Secrétaire d'Etat Principal de Sa Majesté aux Affaires Etrangères et du Commonwealth.

8. Number/sous No **G464139**

9. Stamp:
timbre: 10. Signature: W. Glass



For the Secretary of State / Pour le Secrétaire d'Etat

If this document is to be used in a country which is not party to the Hague Convention of 5 October 1961,
it should be presented to the consular section of the mission representing that country.

firmado por UNILEVER N.V., una sociedad
organizada y existente de conformidad con las leyes
de Holanda

con domicilio en Rotterdam, Holanda

nombramos por el presente a ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, domiciliados en Bogotá, Colombia, con oficinas en dicha ciudad, Calle 72 No. 5-83, piso 6o., nuestros representantes legales y verdaderos en Bogotá, con facultades para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales, con el fin de dar cumplimiento al parágrafo 1o. del artículo 543 del decreto 410 de 1971.

Los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, o los apoderados que cualquiera de ellos designe, quedan especialmente facultados para representarnos ante las autoridades colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en todos los trámites relativos a la propiedad industrial, a cuyo efecto les facultamos para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado; elevar solicitudes, declaraciones, reclamos, recursos y presentar desistimientos; formular descripciones, enmiendas, limitar el alcance de las solicitudes y los registros, presentar oposiciones y apelaciones; instaurar cancelaciones, renunciar total o parcialmente a los registros, abonar todos los impuestos y cuotas y efectuar todo otro pago determinado por la ley; recibir todos los documentos y valores, dando el descargo respectivo; llenar cualesquiera otros requisitos y tomar, en fin, todas las medidas que creyeran conducentes al resguardo de nuestros intereses; y adicionalmente quedan facultados para tomar intervención como demandantes o demandados ante los jueces que sean competentes, pudiendo transar, someter a árbitros, desistir, percibir, conciliar y apelar, con todas las demás facultades que resulten necesarias, y por el presente declaramos desde ahora válido y bueno cuanto dichos representantes y/o los apoderados que cualquiera de ellos nombre hicieren en nuestro beneficio.

Asimismo, facultamos a los doctores ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, para solicitar en la Oficina de Propiedad Industrial la protocolización de este documento y de cualquier poder que cualquiera de ellos otorgue a nombre nuestro.

Dado y firmado el 13 de Julio de 2.004

The undersigned, UNILEVER N.V. a corporation organized and existing under the laws of The Netherlands,

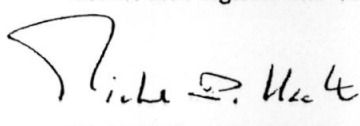
domiciled at Weena 455, 3013 AL, Postbus 760, 3000 DK, Rotterdam, The Netherlands,

hereby appoint, ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, of Bogota, Colombia, with offices in said town, Calle 72 No. 5-83, Sixth Floor, our true and legal representatives in Bogotá, with power to receive notifications and to appoint judicial or extrajudicial agents, so as to comply with paragraph 1o. of article 543 of decree 410 of 1971.

Doctors ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, or the agents by any one of them appointed, are especially empowered to represent us before the administrative, judicial or police authorities of Colombia, in all proceedings pertaining to industrial property, for which purpose we authorize them to take before the said authorities all the necessary steps for the said end; to file petitions, declarations, claims, recourses and withdrawals, to draw up specifications; to file amendments, to limit the scope of applications and registrations, file oppositions; file cancellations total or partially waive registrations, to pay all installments and effect all other payments prescribed by law; to receive proper receipts, to comply with all other requirements and, in short, to take all those measures which they may deem fit for the protection of our interests; and additionally we authorize said agents to act on our behalf, as complainants as well as defendants, before the competent judges, with full powers to make arrangements, to submit to arbitrators, to desist, to collect, to conciliate, to appeal and, in short, with all such further powers as may be required, and we hereby declare from now on as valid and good all that said representatives and/or the agents by any one of them appointed may do for our benefit.

We also authorize doctors ALICIA LLOREDA y/o GUSTAVO TAMAYO y/o IGNACIO SANTAMARIA y/o ENRIQUE ALVAREZ, to apply for protocolization of this document and of any power of attorney by any one of them conferred in our name, before the Office of Industrial Property.

Given and signed this 13th day of July 2004

 
Richard Duncan Heath Nicola Hope
Both Duly Authorised

NOTARY SHOULD EXECUTE OTHER SIDE



KAMER VAN KOOPHANDEL
ROTTERDAM

File number: 24051830

Page 00001 Limited extract

English translation of an extract from the commercial register of the
Chamber of Commerce and Industries for Rotterdam

Legal person:

Legal form	:Naamloze Vennootschap (Public Limited Liability Company)
Name	:Unilever N.V.
Statutory seat	:Rotterdam
Incorporation deed	:09-11-1927
Deed of latest amendment of articles	:13-05-2004
Authorized capital	:EUR 697.641.704,22
Issued capital	:EUR 411.862.272,26
Paid up capital	:EUR 411.862.272,26 (Capital converted into euro acc. to art. 2:67c B.W.)

There are different classes of shares :Consult the commercial register file

Undertaking:

Tradename(s)	:Unilever N.V.
Address	:Weena 455, 3013AL Rotterdam
Mailing address	:Postbus 760, 3000DK Rotterdam
Telephone number	:010-2174000
Fax number	:010-2174798
Description of business conducted	:TO OBTAIN INTERESTS IN PARTNERSHIPS AS WELL AS MANAGING AND FINANCING
Employees	:0

This extract contains a selection of registered incumbents

Director(s):

Name	:Fitzgerald, Niall William Arthur
Date and place of birth	:13-09-1945, Flijo, Ireland
Address	:Warreners Lane, Weybridge kt13 0lq, United Kingdom
Date of entry into office	:20-05-1987
Title	:Uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly with other directors/others, see articles
Date of (present) representation	

28-07-2004

Page 00002 follows.

KAMER VAN KOOPHANDEL ROTTERDAM
BLAAK 40, 3011 TA ROTTERDAM
T (010) 402 77 77 F (010) 414 57 54
INZAGE HANDELSREGISTER
T 0900-1234567 (€ 0,70 PER MINUUT)
INTERNET: WWW.KVK.NL



KAMER VAN KOOPHANDEL
ROTTERDAM

File number: 24051830

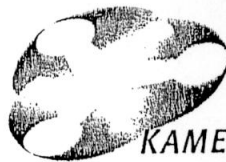
Page 00002 Limited extract

tative authority	:13-05-2004
Name	:Burgmans, Antony
Date and place of birth	:13-02-1947, Rotterdam
Address	:1 Danesmead, Cobham, surrey, kt11 2en, United Kingdom
Date of entry into office	:08-05-1991
Title	:Uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly with other directors/others, see articles
Date of (present) representative authority	:13-05-2004
Name	:Butler, Alan Clive
Date and place of birth	:22-06-1946, Bogota, Colombia
Address	:1 Campden Hill Gardens, Londen w8 7au, United Kingdom
Date of entry into office	:06-05-1992
Title	:Uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly with other directors/others, see articles
Date of (present) representative authority	:13-05-2004
Name	:Markham, Rudolph Harold Peter
Date and place of birth	:13-03-1946, Alresford, United Kingdom
Address	:48 Trinity Church Road 17 CALDW HS, Barnes, londen sw13 8rj, United Kingdom
Date of entry into office	:06-05-1998
Title	:Uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly with other directors/others, see articles
Date of (present) representative authority	:13-05-2004
Name	:Cescau, Patrick Jean Pierre
Date and place of birth	:27-09-1948, Parijs, France
Address	:10a Gloucester Park App. ASHBURN, Place, kensington, london, United Kingdom
Date of entry into office	:04-05-1999
Title	:Uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly with other directors/others, see articles

28-07-2004

Page 00003 follows.

KAMER VAN KOOPHANDEL ROTTERDAM
BLAAK 40, 3011 TA ROTTERDAM
T (010) 402 77 77 F (010) 414 57 54
INZAGE HANDELSREGISTER
T 0900-1234567 (€ 0,70 PER MINUUT)
INTERNET: WWW.KVK.NL



KAMER VAN KOOPHANDEL
ROTTERDAM

File number: 24051830

Page 00003 Limited extract

Date of (present) representative authority	:13-05-2004
Name	:van Heemstra, André René
Date and place of birth	:31-01-1946, Zwolle
Address	:Floris Grijpstraat 13, 2596XD 's-Gravenhage ..
Date of entry into office	:03-05-2000
Title	:Uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly with other
	directors/others, see articles
Date of (present) representative authority	:13-05-2004
Name	:Dadiseth, Keki Bomi
Date and place of birth	:20-12-1945, Pune, India
Address	:Gloucester Park app. 10 A Asburn, Place
	Kensington London, United Kingdom
Date of entry into office	:03-05-2000
Title	:Uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly with other
	directors/others, see articles
Date of (present) representative authority	:13-05-2004
Name	:van der Graaf, Cornelis Job
Date and place of birth	:02-11-1950, Goes
Address	:Kievietslaan 34, 2243GD Wassenaar
Date of entry into office	:13-05-2004
Title	:Uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly with other
	directors/others, see articles
Name	:Gonzalez Laporte, Claudio Xavier
Date and place of birth	:22-05-1934, Cananea, Son., Mexico
Address	:Santa Anita 190, Edo. de Mexico C.P. 53900, ..
	Mexico
Date of entry into office	:13-05-2004
Title	:Niet-uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see ..
	articles)
Name	:Baroness Chalker, Lynda
Date and place of birth	:29-04-1942, Hitchin, United Kingdom

28-07-2004

Page 00004 follows.

KAMER VAN KOOPHANDEL ROTTERDAM
BLAAK 40, 3011 TA ROTTERDAM
T (010) 402 77 77 F (010) 414 57 54
INZAGE HANDELSREGISTER
T 0900-1234567 (€ 0,70 PER MINUUT)
INTERNET: WWW.KVK.NL



KAMER VAN KOOPHANDEL
ROTTERDAM

File number: 24051830

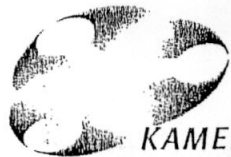
Page 00004 Limited extract

Address	:11 The Winery, Londen SW8 1JR, United Kingdom
Date of entry into office	:13-05-2004
Title	:Niet-uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)
Name	:Lord Brittan of Spennithorne, Leon
Date and place of birth	:25-09-1939, Londen, United Kingdom
Address	:1 Carlisle Mansions, Londen SW1, United Kingdom
Date of entry into office	:13-05-2004
Title	:Niet-uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)
Name	:Collomb, Bertrand Pierre Charles
Date and place of birth	:14-08-1942, Lyon, France
Address	:4 Rue de la Lota, Parijs 75116, France
Date of entry into office	:13-05-2004
Title	:Niet-uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)
Name	:Dik, Wim
Date and place of birth	:11-01-1939, Rotterdam
Address	:Antwerpse Baan 10, 5268KB HELVOIRT
Date of entry into office	:13-05-2004
Title	:Niet-uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)
Name	:Fanjul Martin, Oscar
Date and place of birth	:20-05-1949, Santiago de Chile, Chile
Address	:Juan Belmonte 11, Madrid 28043, Spain
Date of entry into office	:13-05-2004
Title	:Niet-uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)
Name	:Kopper, Hilmar
Date and place of birth	:13-03-1935, Oslanin, Federal Republic of Germany
Address	:Himburg 9, Rothenbach D-56459, Federal Republic of Germany

28-07-2004

Page 00005 follows.

KAMER VAN KOOPHANDEL ROTTERDAM
BLAAK 40, 3011 TA ROTTERDAM
T (010) 402 77 77 F (010) 414 57 54
INZAGE HANDELSREGISTER
T 0900-1234567 (€ 0,70 PER MINUUT)
INTERNET: WWW.KVK.NL



KAMER VAN KOOPHANDEL
ROTTERDAM

File number: 24051830

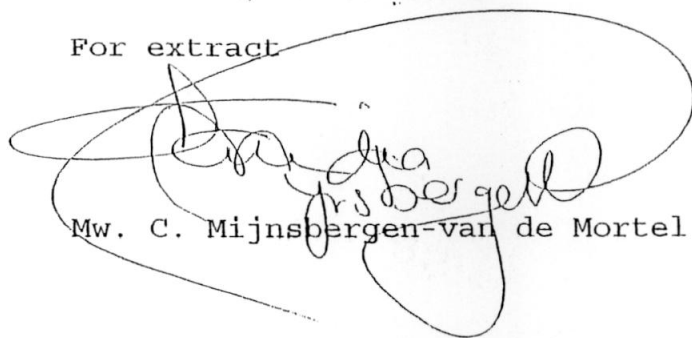
Page 00005 Limited extract

Date of entry into office	:13-05-2004
Title	:Niet-uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)
Name	:Simon of Highbury, David Alec Gwyn Roberts ...
Date and place of birth	:24-07-1939, Londen, United Kingdom
Address	:6 St. Mary's Grove Canonbury, Londen N1 2NT, United Kingdom
Date of entry into office	:13-05-2004
Title	:Niet-uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)
Name	:van der Veer, Jeroen
Date and place of birth	:27-10-1947, Utrecht
Address	:Adres afgeschermd, o.g.v. art 32 Hrb.
Date of entry into office	:13-05-2004
Title	:Niet-uitvoerend bestuurder
Powers	:Authorised jointly (with other directors, see articles)

Issued by the chamber of commerce

Rotterdam, 28-07-2004

For extract



Mw. C. Mijnsbergen-van de Mortel

KAMER VAN KOOPHANDEL ROTTERDAM
BLAAK 40, 3011 TA ROTTERDAM
T (010) 402 77 77 F (010) 414 57 54
INZAGE HANDELSREGISTER
T 0900-1234567 (€ 0,70 PER MINUUT)
INTERNET: WWW.KVK.NL

APOSTILLE

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: The NETHERLANDS

This public document

2. has been signed by

C. Mijnsbergen van de Mortel

3. acting in the capacity of

servant of the chamber of commerce

4. bears the stempel of

C. Mijnsbergen van de Mortel

Certified

5. at ROTTERDAM 6. on 04-08-2004

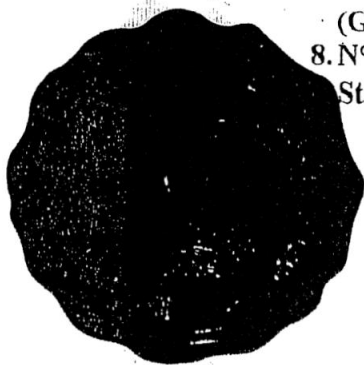
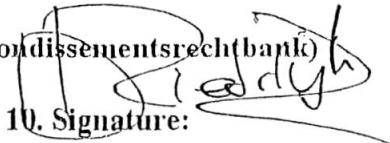
7. by the clerk of the District Court

(Griffier van de Arrondissementsrechtbank)

8. N° 147560

Stempel:

10. Signature:



COLORANTE-POLÍMERO

RESUMEN – OBJETO Y FINALIDAD DE LA INVENCION

La presente invención provee colorantes-polímeros.

SECTOR: Química. Colorantes poliméricos.