

TRATAMIENTO DE BLANQUEO COMBINADO PARA TEXTILES

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

- 5 Es un objeto de la invención proporcionar un método para abrillantar textiles teñidos y los textiles producidos por este.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 La tendencia incesante de la moda hacia los efectos de lavado y aspecto usado significa que una gran proporción de todos los artículos de tela vaquera teñidos con índigo u otros tintes se abrillantan o blanquean en fases posteriores de procesamiento mediante procesos de lavado, a menudo en combinación con tratamientos químicos, ya sea por completo o en forma local, normalmente en zonas expuestas durante el uso.

- 15 El tratamiento de blanqueo suele ir precedido de un lavado abrasivo con enzimas (celulasas) y/o piedras pómez. El tratamiento de blanqueo propiamente dicho puede realizarse en un segundo baño que contenga un agente blanqueador para dar brillo adicional al color de todo el artículo e intensificar los contrastes de claro-oscuro. Sin embargo, el blanqueamiento localizado del artículo en zonas convenientemente
20 expuestas también se utiliza como medio esencial para dar a un jeans, por ejemplo, un aspecto verdaderamente auténtico. Para ello, la superficie del jeans se desbasta primero mecánicamente mediante esmerilado en áreas localizadas, por ejemplo, en los muslos y en la zona del asiento. A continuación, se rocía específicamente sobre estas zonas una solución blanqueadora que destruye el tinte en mayor o menor
25 medida, en función de la intensidad deseada del efecto abrillantador.

Dado que existe una gran demanda por parte del consumidor de adquirir prendas con aspecto usado como si fueran productos nuevos, la provisión del denominado aspecto usado o "vintage" es actualmente uno de los efectos de moda más importantes desde el punto de vista comercial en el sector del ocio.

- 30 Durante mucho tiempo, fue práctica común tratar los textiles teñidos en un baño acuoso en un licor largo, es decir, con una relación del peso seco del textil al peso del licor de 1:10 o menos, con hipocloritos, por ejemplo, lejía de blanqueo con cloro. La lejía de blanqueo con cloro era un agente blanqueador fácilmente disponible, económico y eficaz que podía utilizarse para decolorar oxidativamente un gran número
35 de tintes, incluidos los tintes índigo o indigoides. Sin embargo, este procedimiento

tiene el inconveniente de que se producen grandes cantidades de aguas residuales contaminadas con AOX (halógenos absorbibles ligados orgánicamente), que a menudo tienen que someterse a un tratamiento posterior para cumplir los valores límite prescritos oficialmente. El blanqueo con cloro también es muy tóxico para los organismos acuáticos. Por ello, el uso de productos químicos a base de cloro es muy criticado debido a la mayor concienciación medioambiental.

El permanganato de potasio es otro agente blanqueador que se utiliza con frecuencia para lograr tales efectos de abrillantado. Especialmente para el blanqueo parcial de artículos de tela vaquera en un proceso de pulverización, el uso de este agente blanqueador es un procedimiento habitual.

El uso de permanganato como solución acuosa diluida tiene ventajas en la aplicación práctica: El efecto blanqueador se produce muy rápidamente en pocos minutos, no son necesarias temperaturas elevadas; el propio agente blanqueador es estable en almacenamiento y el efecto blanqueador conseguido es fácilmente reproducible. Sin embargo, también se conocen aquí serias desventajas. Por ejemplo, el permanganato de potasio muestra una alta toxicidad para los organismos acuáticos y su uso masivo conduce a altos niveles de metales pesados en las aguas residuales; además, el permanganato de potasio está clasificado como sustancia CMR (tóxica para la reproducción cat.2) en la UE desde el año 2018. Además, tras el tratamiento, es necesaria otra fase del proceso con un consumo adicional de agua y energía para eliminar el dióxido de manganeso resultante.

Como alternativas al hipoclorito y al permanganato de potasio, se han propuesto una serie de enfoques en los últimos años, pero en general presentan serias desventajas y, por lo tanto, no han podido establecerse en la práctica.

Algunos ejemplos son la conversión del índigo en la forma leuco soluble mediante agentes reductores como la glucosa (documento EP 0 654 557 A1) o la hidroxiacetona, el uso de ozono (documento EP 0 554 648 A1), el uso de una fuente de peróxido de hidrógeno en combinación con una sal de hierro (documento WO 95/25195 A1) o el uso de peroxodisulfatos como fuente de oxígeno en combinación con un catalizador de metal de transición (documento WO 95/20643 A1).

También se conoce el uso de peróxido de hidrógeno o ácido peracético para el blanqueo. Sin embargo, estas sustancias no se han descrito como agentes blanqueadores primarios sino, por ejemplo, para neutralizar o eliminar la contaminación por MnO_2 tras el blanqueo con $KMnO_4$ (documento WO 92/13987 A1).

Un método eficaz utilizado en la práctica es el uso de determinados ácidos

peroxycarboxílicos aromáticos (documentos WO 2015/162042 A1, EP 3 143 193 A0). Sin embargo, el precio más elevado del agente blanqueador en comparación con la lejía blanqueadora de cloro o el KMnO_4 , así como la clasificación como peróxido orgánico, es decir, como bienes peligrosos que solo pueden transportarse internacionalmente con condiciones restrictivas, han obstaculizado hasta ahora el avance generalizado.

También se conoce el abrillantado de textiles teñidos en presencia de una enzima. Algunos ejemplos son el uso de peroxidasas o lacasas, junto con un mediador y una fuente de peróxido de hidrógeno, como agentes oxidantes (documentos US 5.851.233 C, WO 96/12846 A1). Estos procesos también han encontrado una aplicación ocasional en la práctica, pero hasta ahora no han podido establecerse en el mercado, principalmente por razones de eficacia, ya que se requieren grandes cantidades del complejo enzima/mediador, comparativamente costoso, para conseguir un fuerte abrillantado, lo que hace que este proceso no sea rentable. Además, este tratamiento también debe llevarse a cabo en un licor largo; el abrillantado parcial por pulverización, por ejemplo, no es posible.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención proporcionar un método para abrillantar textiles teñidos en el sentido de destruir lo más selectivamente posible, al menos en forma parcial, los tintes o pigmentos con los que se tiñen los textiles, método que permite, por una parte, abrillantar el textil en toda la superficie y uniformemente hasta el tono deseado y, por otra parte, intensificar el efecto blanqueador localmente de forma limitada, por ejemplo, mediante aplicación con pulverizador o pincel con intensidad variable. El efecto abrillantador del método debe ser comparable a los resultados obtenidos utilizando otros agentes blanqueadores según el estado de la técnica. Debe ser económico y estar disponible de forma fácil y universal, al tiempo que se reducen significativamente las posibles cargas y peligros tanto para el medio ambiente como en la aplicación.

De particular interés es el abrillantado de textiles teñidos con tintes de cuba, especialmente índigo o tintes indigoides.

En general, se sabe que las peroxidasas de la clase enzimática EC 1.11.1.7, además de otras enzimas como las lacasas, son capaces de oxidar compuestos orgánicos que tienen grupos fenólicos incorporados en la molécula en presencia de peróxido de hidrógeno u oxígeno molecular. Por una parte, el efecto oxidante se limita en gran medida a los grupos fenólicos y, por otra, no es muy específico a este respecto, es decir, la mayoría de las moléculas que contienen grupos fenólicos pueden

oxidarse en consecuencia. Desde hace tiempo se sabe que el efecto oxidante de las peroxidases puede extenderse a otras moléculas no fenólicas mediante la adición de los denominados “potenciadores” o mediadores. Estos mediadores, que suelen contener estructuras fenólicas, representan el sustrato primario para la enzima y se oxidan para formar radicales que, a su vez, oxidan las sustancias diana reales.

Ya se han descrito varias clases de moléculas como mediadores, incluidos fenoles sustituidos, compuestos de bencidina, azino, fenotiazina y fenoxazina (documentos WO 94/12620 A1, WO 96/12846 A1), derivados de 2,6-dimetoxifenol (documento WO 96/10079 A1) y derivados del ácido 5-(hidroxiimino)barbitúrico (documento WO 2013/040991 A1).

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que un tratamiento de blanqueo de textiles teñidos (como artículos de tela vaquera teñidos con índigo) con peroxidases de la clase enzimática EC 1.11.1.7, en combinación con una fuente de peróxido de hidrógeno y un mediador, puede aumentar significativamente su eficacia o efecto abrillantador mediante un tratamiento precedente con un perácido orgánico o un sistema que produzca dicho perácido.

En este contexto, este tratamiento debe considerarse como una etapa independiente que prepara el sustrato tratado y mejora sinérgicamente el posterior tratamiento de blanqueo con peroxidasa. No actúa en el sentido de una fuente de peróxido de hidrógeno adicional según el documento WO 96/12846 A1 (reivindicación 7), porque un tratamiento previo análogo con peróxido de hidrógeno puro no muestra esta mejora sinérgica (véase el ejemplo comparativo 1).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En consecuencia, un primer aspecto de la presente invención es un método de abrillantamiento de textiles teñidos mediante la destrucción al menos parcial de los colorantes, caracterizado porque el método comprende las etapas (A) y (B) en este orden, y

la etapa (A) comprende tratar el textil teñido con un ácido peroxocarboxílico; y
la etapa (B) comprende tratar el textil teñido con una peroxidasa, un mediador y una fuente de peróxido de hidrógeno.

De acuerdo con el primer aspecto, la presente invención comprende más particularmente las siguientes formas de realización [x1] a [x16].

[1] Método de abrillantado de un textil teñido por destrucción al menos parcial de un tinte, caracterizado porque el método comprende las etapas (A) y (B) en

- este orden, y
- la etapa (A) comprende poner en contacto el tejido teñido con una composición que comprende un ácido peroxocarboxílico o una sal de este, y
- la etapa (B) comprende el contacto del tejido obtenido en la etapa (A) con una
- 5 composición que comprende una peroxidasa, un mediador y una fuente de peróxido de hidrógeno.
- [2] Método de acuerdo con la forma de realización [1], caracterizado porque el ácido peroxocarboxílico se obtiene a partir de
- (a) ácidos peroxocarboxílicos alifáticos y
- 10 (b) ácidos peroxocarboxílicos aromáticos,
- en donde el ácido peroxocarboxílico alifático se selecciona preferentemente del grupo que consiste en ácido peroxofórmico, ácido peroxoacético y ácido peroxopropiónico, y
- en donde el ácido peroxocarboxílico aromático se selecciona preferentemente
- 15 del grupo que consiste en ácido peroxobenzoico y ácido monoperoxoftálico;
- en donde el ácido peroxocarboxílico es preferentemente el ácido peroxoacético.
- [3] Método de acuerdo con la forma de realización [1] o [2], caracterizado porque en la etapa (A) el ácido peroxocarboxílico
- 20 (a) se utiliza como tal o en forma de sal de este; o
- (b) se produce *in situ* combinando un compuesto carboxílico activo adecuado con peróxido de hidrógeno o una fuente de peróxido de hidrógeno.
- [4] Método de acuerdo con la forma de realización [3], caracterizado porque en la
- 25 etapa (A) el ácido peroxocarboxílico se genera *in situ* combinando un compuesto carboxílico activo adecuado con peróxido de hidrógeno o una fuente de peróxido de hidrógeno; y
- (a) el compuesto carboxílico activo se selecciona del grupo que consiste en N-acetilcaprolactama, N,N,N',N'-tetraacetiletilendiamina (TAED) y
- 30 triacetato de 1,2,3-propanotriol (triacetina)
- y/o
- (b) la fuente de peróxido de hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en percarbonatos, perboratos y peróxido de carbamida.
- [5] Método de acuerdo con la forma de realización [3], caracterizado porque el
- 35 ácido peroxocarboxílico se genera *in situ* combinando triacetina y peróxido de

hidrógeno.

- 5 [6] Método de acuerdo con cualquiera de las formas de realización [1] a [5], caracterizado porque, en la etapa (A), el textil teñido se pone en contacto con una composición que comprende ácido peroxocarbónico o una sal de este y agua, en donde dicha composición tiene preferentemente un pH en el intervalo de 5 a 11, más preferentemente de 6 a 10, aún más preferentemente de 7 a 9,5, y más preferentemente de 7,5 a 9,0.
- 10 [7] Método de acuerdo con cualquiera de las formas de realización [1] a [6], caracterizado porque en la etapa (B) el textil se pone en contacto con una composición que comprende una peroxidasa, un mediador, una fuente de peróxido de hidrógeno y agua, en donde dicha composición tiene preferentemente un pH en el intervalo de 2,5 a 10,0, más preferentemente de 3,0 a 7,0, aún más preferentemente de 3,0 a 6,0 y lo más preferentemente de 3,5 a 5,5.
- 15 [8] Método de acuerdo con cualquiera de las formas de realización [1] a [7], caracterizado porque en la etapa (A) el textil se pone en contacto con la composición utilizada mediante
- 20 (i) la pulverización de la composición sobre el textil,
- (ii) la nebulización de la composición en una cámara de tratamiento que contiene el textil,
- (iii) la inmersión del textil en la composición,
- (iv) la extensión de la composición sobre el tejido, o
- (v) la utilización de una combinación de dos o más de los métodos (i)-(iv).
- 25 [9] Método de acuerdo con cualquiera de las formas de realización [1] a [8], caracterizado porque, en la etapa (B), el textil se pone en contacto con la composición utilizada mediante
- 30 (i) la pulverización de la composición sobre el textil,
- (ii) la nebulización de la composición en una cámara de tratamiento que contiene el textil,
- (iii) la inmersión del textil en la composición,
- (iv) la extensión de la composición sobre el tejido, o
- (v) la utilización de una combinación de dos o más de los métodos (i)-(iv).
- 35 [10] Método de acuerdo con cualquiera de las formas de realización [1] a [10], caracterizado porque la composición utilizada en la etapa (A) y/o la etapa (B) comprende además espesantes, sales, tintes de marcado, agentes

humidificantes, emulsionantes, humectantes, dispersantes y/o auxiliares adicionales.

- 5 [11] Método de acuerdo con cualquiera de las formas de realización [1] a [10], caracterizado porque la peroxidasa es una peroxidasa de la clase enzimática EC 1.11.1.7 y el mediador es ácido 5-(hidroxiimino)barbitúrico o un derivado de este, preferentemente ácido violúrico, ácido 1-alkilviolúrico, ácido 1,3-dialquilviolúrico o un éster, éter, sal o hidrato de ácido violúrico, ácido 1-alkilviolúrico o ácido 1,3-dialquilviolúrico, preferentemente ácido violúrico, ácido 1-(alkil C₁₋₆)-violúrico, ácido 1,3-di(alkil C₁₋₆)-violúrico, o un éster, éter, sal o hidrato de ácido violúrico, ácido 1-(alkil C₁₋₆)-violúrico, o ácido 1,3-di(alkil C₁₋₆)-violúrico, aún más preferentemente ácido violúrico, ácido 1-(metil)-violúrico, ácido 1,3-di(metil)-violúrico o un éster, éter, sal o hidrato de ácido violúrico, ácido 1-(metil)-violúrico, ácido 1,3-di(metil)-violúrico.
- 10 [12] Método de acuerdo con cualquiera de las formas de realización [1] a [11], caracterizado porque el textil comprende fibras seleccionadas del grupo que consiste en fibras naturales y fibras sintéticas, y está teñido con al menos un tinte seleccionado del grupo que consiste en tintes de cuba, tintes directos, tintes reactivos y tintes de azufre.
- 15 [13] Método de acuerdo con cualquiera de las formas de realización [1] a [12], caracterizado porque el textil consiste en fibras de celulosa seleccionadas del grupo que consiste en fibras de celulosa naturales y fibras de celulosa sintéticas o en fibras de celulosa mezcladas con fibras sintéticas seleccionadas del grupo que consiste en fibras de poliéster, fibras de poliamida, fibras de poliéter y poliéster uretano, fibras de poliacrilonitrilo y fibras de acetato de celulosa.
- 20 [14] Método de acuerdo con cualquiera de las formas de realización [1] a [13], caracterizado porque el textil se tiñe con índigo, tintes indigoides (es decir tintes que tienen una subestructura química correspondiente a la del índigo, como índigo selenio, tioíndigo, oxíndigo, indirrubina, índigo carmín, 6,6'-dibromo índigo, 5,5',7,7'-tetrabromíndigo, 2-(5-bromindol)-5-bromo-2'-tionafteníndigo, 4,7,4',7'-tetraclorotióndigo, indantreno rosa brillante R, tetracloroíndigo) o negro de azufre (C. I. Sulphur Black 1) o con combinaciones de estos tintes.
- 25 [15] Método de acuerdo con cualquiera de las formas de realización [1] a [14], caracterizado porque el tinte presente en el textil teñido evoca en el espectador
- 30 (a) una impresión de color deseada o
- 35

(b) una impresión de color no deseada.

[16] Método de acuerdo con cualquiera de las formas de realización [1] a [15], caracterizado porque la composición utilizada en la etapa (A) no contiene una peroxidasa.

5 Un segundo aspecto de la presente invención es un textil que se puede obtener de acuerdo con el método del primer aspecto de la invención. En particular, de acuerdo con el segundo aspecto, la presente invención comprende un textil que se puede obtener por un método de acuerdo con cualquiera de las formas de realización [1] a [16].

10 La invención se describe en detalle a continuación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Etapas (A):

Este tratamiento previo según la invención (etapa (A)) puede realizarse de
15 diferentes maneras. Puede adoptar la forma de un tratamiento de lavado en un licor largo, por ejemplo, en una lavadora de tambor convencional (como se ilustra en los ejemplos 5 o 6). Sin embargo, también puede llevarse a cabo en máquinas especiales que utilicen la denominada técnica de nebulización con proporciones de licor muy cortas. En la actualidad, varios fabricantes ofrecen este tipo de máquinas, como CORE
20 de Tonello, E-Flow de Jeanologia, ECO Finish de CareApplications o TECHNO FLOW de VAV Technology (como se ilustra en los ejemplos 1 a 3). También es posible la aplicación previa mediante pulverización, por ejemplo, con una pistola pulverizadora convencional, con lo que el tratamiento puede llevarse a cabo en toda la superficie (también denominado "all over") o de forma selectiva localmente (por ejemplo, en los
25 puntos expuestos durante el uso) (como se ilustra en el ejemplo 4).

El tratamiento previo (etapa (A)) puede llevarse a cabo con ácidos peroxocarboxílicos alifáticos, tales como ácido peroxofórmico, ácido peroxoacético o ácido peroxopropiónico, o con ácidos peroxocarboxílicos aromáticos, tales como ácido peroxobenzoico o ácido monoperoxoftálico. Por razones de disponibilidad y economía,
30 se prefiere el ácido peroxoacético.

El ácido peroxocarboxílico según la invención puede estar ya presente como tal o puede utilizarse en la etapa de tratamiento. Normalmente, los ácidos peroxocarboxílicos en forma pura o como dilución acuosa no son estables, es decir, se descomponen más o menos espontáneamente o se hidrolizan en el ácido carboxílico y
35 el peróxido de hidrógeno correspondientes. Por lo tanto, se suelen utilizar los llamados

perácidos de equilibrio, que consisten en ácido peroxocarboxílico, ácido carboxílico, peróxido de hidrógeno y agua en una mezcla correspondiente al equilibrio de hidrólisis y formación a partir de los reactivos. No obstante, también puede generarse *in situ* combinando peróxido de hidrógeno y un compuesto carboxílico activo adecuado, tales como N-acetilcaprolactama, N,N,N',N'-tetraacetiletilendiamina (TAED) o triacetato de 1,2,3-propanotriol (triacetina) en el licor de tratamiento, siendo el peróxido de hidrógeno a su vez utilizado como tal o liberado a partir de precursores como percarbonato, perborato o peróxido de carbamida.

La etapa (A) se realiza típicamente en solución acuosa, es decir, el ácido peroxocarboxílico utilizado y/o las sustancias utilizadas para formar el ácido peroxocarboxílico (así como cualquier sustancia auxiliar utilizada) se disuelven o dispersan en agua.

En este sentido, la disolución o dispersión acuosa suele tener un pH > 5, preferentemente > 6, más preferentemente > 7 y aún más preferentemente > 7,5. Preferentemente, la etapa (A) se lleva a cabo a un pH de 5 a 11, más preferentemente de 6 a 10, aún más preferentemente de 7 a 9,5 y particularmente preferentemente a un pH de 7,5 a 9. Para ajustar el pH, pueden utilizarse bases como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

La etapa (A) puede llevarse a cabo a cualquier temperatura a la que la solución acuosa utilizada sea líquida. Normalmente, la temperatura está en el intervalo de 20 °C a 70 °C o incluso de 25 °C a 60 °C.

El experto en la técnica está familiarizado con el hecho de que una mayor concentración del ácido peroxocarboxílico o de una sal de este conduce generalmente a un efecto blanqueador más fuerte o a un efecto blanqueador en un tiempo más corto. Por otra parte, una mayor concentración puede implicar un aporte de material tan elevado que puede no resultar económico y, por lo tanto, deseable, incluso a la vista del efecto blanqueador obtenido. Por consiguiente, puede ser necesario optimizar la concentración del ácido peroxocarboxílico o de una sal de este para conseguir un resultado particularmente ventajoso. El experto puede consultar las concentraciones descritas en los ejemplos de la presente solicitud para obtener indicaciones adecuadas para la optimización.

Etapa (B):

El tratamiento posterior (etapa (B)) con la combinación de peroxidasa/mediador también puede realizarse en un licor largo o mediante una técnica de nebulización en

una máquina cerrada. En principio, también es posible la aplicación por pulverización, pero como en este caso debe evitarse la liberación de aerosoles que contengan enzimas debido al riesgo de sensibilización de las vías respiratorias, no se prefiere esta variante debido al potencial de peligro y a los dispositivos de protección que, por lo tanto, deben preverse.

En principio, todas las formas posibles de aplicación del tratamiento previo pueden combinarse de cualquier manera con todas las formas posibles del tratamiento posterior con peroxidasa. El aspecto del efecto de abrillantado resultante (por ejemplo, con respecto al contraste o al tono) puede controlarse mediante combinaciones adecuadas.

El tratamiento posterior (etapa B) se lleva a cabo con peroxidasas de la clase enzimática EC 1.11.1.7, en combinación con una fuente de peróxido de hidrógeno y un mediador. Preferentemente, se utilizan como mediadores compuestos del grupo de los derivados del ácido 5-(hidroxiimino)barbitúrico, como el ácido violúrico, el ácido 1-alquilviolúrico, el ácido 1,3 dialquilviolúrico o sus ésteres, éteres, sales o hidratos. Se prefiere especialmente el ácido 5-(hidroxiimino)-barbitúrico (ácido violúrico).

Como fuente de peróxido, puede utilizarse peróxido de hidrógeno como tal, pero también puede liberarse a partir de precursores como percarbonatos alcalinos, perboratos alcalinos o peróxido de carbamida.

La etapa (B) se realiza típicamente en solución acuosa, es decir, la combinación de peroxidasa y mediador utilizada (así como cualquier excipiente utilizado) y el peróxido de hidrógeno se disuelven o dispersan en agua. El pH de la solución acuosa depende de la actividad óptima de la peroxidasa utilizada y debe ajustarse en consecuencia, independientemente de la etapa (A). Las peroxidasas disponibles comercialmente suelen tener una actividad óptima en el intervalo de pH ácido. En este caso, el pH puede ajustarse con ácidos orgánicos e inorgánicos adecuados, como ácido adípico, ácido maleico, ácido cítrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico u organonofosfonatos y, si es necesario, tamponarse con bases como hidróxido sódico o hidróxido potásico. Si la actividad óptima de la peroxidasa se encuentra en valores de pH superiores al punto neutro, el valor de pH puede ajustarse en consecuencia con bases. Para ello pueden utilizarse carbonatos alcalinos, carbonatos de hidrógeno, acetatos, citratos, fosfatos o fosfonatos, así como amoníaco o aminas.

A este respecto, la solución acuosa tiene típicamente un pH < 10,0, preferentemente < 7,0, más preferentemente < 6,0, aún más preferentemente < 5,5.

Típicamente, el pH está en un intervalo de 2,5 a 10,0, preferentemente en un intervalo de 3,0 a 7,0 debido a la disponibilidad general de peroxidasas adecuadas, más preferentemente en un intervalo de 3,0 a 6,0, incluso más preferentemente en un intervalo de 3,5 a 5,5.

- 5 La etapa (B) puede llevarse a cabo a cualquier temperatura, preferentemente a la actividad óptima de la peroxidasa utilizada. Normalmente, la temperatura oscila entre 20 °C y 70 °C o incluso entre 30 °C y 60 °C.

Es evidente para el experto en la técnica que las concentraciones de peroxidasa, mediador y fuente de peróxido de hidrógeno utilizadas deben ajustarse
10 para conseguir un efecto blanqueador que sea particularmente eficaz en términos de aportación de material y tiempo requeridos. El experto en la técnica puede, por ejemplo, consultar las concentraciones descritas en la técnica anterior, como el documento WO 2013/040991 A1 y en los ejemplos de la presente solicitud, para obtener indicaciones adecuadas.

- 15 El textil no está particularmente limitado en su composición, es decir, puede estar hecho de fibras naturales o sintéticas comunes o de una combinación de ambas, siempre que los tintes aplicados sean susceptibles de blanqueo en medio acuoso en condiciones atmosféricas. Preferentemente, el textil está hecho de fibras celulósicas como algodón, viscosa o fibras de lyocell, solas o en mezcla, o en mezcla con fibras
20 sintéticas como poliéster o fibras de spandex. El textil puede ser tejido, de punto, de punto por urdimbre o un material no tejido. Una forma textil preferida a este respecto es la tela vaquera.

El textil puede teñirse con cualquier tinte o pigmento, es decir, el tinte o pigmento no está limitado, siempre que el tinte o pigmento pueda destruirse por la
25 acción de un ácido peróxido carboxílico en solución acuosa y/o por la acción de una peroxidasa en combinación con peróxido de hidrógeno. Se prefiere que el textil se tiña con un tinte directo, reactivo, sulfuroso o de cuba, como C.I. Direct Red 75, C.I. Direct Blue 71, C.I. Direct Black 62, C.I. Sulphur Black 1 o C.I. Pigment Blue 66 (índigo). En las formas de realización particularmente preferidas, el textil se tiñe con índigo.

- 30 En comparación directa con el blanqueo con peroxidasa solo (correspondiente a la etapa (B) del método según la invención), la combinación de la etapa (A) y la etapa (B) en el método según la presente invención muestra un efecto mejorado, es decir, un abrillantamiento más pronunciado del textil.

La invención se ilustra con más detalle en los ejemplos que se describen a
35 continuación.

EJEMPLOS:

Materiales utilizados:

- BEISOL T 2090-G: Amilasa bacteriana para la degradación del apresto de almidón a
5 20 - 105 °C (CHT Germany GmbH)
DENIMCOL CLEAN SMX-2: Agente auxiliar para la reducción del reensuciamiento por
índigo desprendido en procesos de lavado de tela vaquera (CHT Germany GmbH)
organIQ BIOPOWER: Mezcla de celulasa para la técnica de aplicación con
nebulizador para conseguir una óptica de lavado a la piedra con efecto biopolish (CHT
10 Germany GmbH)
Novozym 59127: Peroxidasa para la oxidación de fenoles y otros compuestos redox-
activos en quinonas y otras especies oxidadas (Novozymes).

Las cantidades en % se refieren siempre al peso respectivo de los productos
(salvo indicación contraria).

15

Procedimiento para la preparación de muestras textiles:

- Pantalones jeans de producción en serie de dos fabricantes diferentes (tela
vaquera 1 y tela vaquera 2) fueron desecados enzimáticamente en una lavadora de
tambor en un licor largo (1,0 % de BEISOL T 2090-G y 0,8 g/l de DENIMCOL CLEAN
20 SMX-2, proporción de licor 1:8, 10 min a 40 °C) y, tras un aclarado y secado
intermedios, se sometieron a un tratamiento con celulasa Biopolish (licor pulverizado
con 30,0 g/l organIQ BIOPOWER (y 0,1 g/l de ácido cítrico, pick-up del licor en relación
con el peso del tejido (pick-up): 30 %, 30 min a temperatura ambiente) mediante
técnica de aplicación con nebulizador (Tonello G1 70 LW1 con sistema de atomización
25 CORE), seguida de aclarado y secado.

A partir de las muestras así obtenidas, se determinó en cada caso el valor Y
según CIE (tal como se describe bajo “Determinación del efecto blanqueador”) en 3
puntos (parte delantera del pantalón, zona media del muslo) como valor de referencia
para la evaluación de los ejemplos de aplicación que se indican a continuación.

- 30 El resultado fue un valor medio para la tela vaquera 1 de $Y = 16,5$ y para la tela
vaquera 2 de $Y = 15,2$.

En todas las formas de realización descritas a continuación, solo se utilizaron
materiales con este pretratamiento estándar.

- 35 Determinación del efecto blanqueador:

Para caracterizar la impresión visual de los artículos tras el tratamiento, se determinaron los valores Y según CIE en ambos artículos de tela vaquera mediante Datacolor International SF 600 Plus-CT, apertura 30 mm LAV, medición cuádruple, luz patrón de calibración D 65.

- 5 Se calculó un valor ΔY como medida del efecto blanqueador obtenido. Se obtiene a partir del valor Y tras el tratamiento según el ejemplo, del que se restó el valor Y del ejemplo de referencia en el tipo de tratamiento correspondiente (licor largo o técnica de nebulización) (excepción ejemplo comparativo 2, véase allí).

En las tablas 1 y 2 se sintetizan los ejemplos y los valores Y asociados.

10

Tabla 1

Ejemplo de realización	Etiquetado	Tipo de tratamiento	Versión
Preparación de las muestras	V	Licor largo	Pretratamiento enzimático
Ejemplo de referencia 1	R1	Técnica de nebulización	Tratamiento ciego
Ejemplo de referencia 2	R2	Licor largo	Etapas A y B
Ejemplo 1	B1	Técnica de nebulización	Tratamiento ciego
Ejemplo 2	B2	Técnica de nebulización	Etapas A y B
Ejemplo 3	B3	Técnica de nebulización	Etapas A y B según la invención
Ejemplo 4	B4	Aplicación en spray + técnica de nebulización	Etapas A y B
Ejemplo comparativo 1	VB1	Técnica de nebulización	Etapas A y B según la invención
Ejemplo comparativo 2	VB2	Técnica de nebulización	Etapas A y B
Ejemplo comparativo 3	VB3	Técnica de nebulización	Etapas A y B según la invención
Ejemplo 5	B5	Licor largo	Etapas A y B
Ejemplo 6	B6	Licor largo	Etapas A y B según la invención

Tabla 2

Ejemplo de tratamiento	Determinación de ΔY	Valor medio Y (tela vaquera 1)	ΔY (tela vaquera 1)	Valor medio Y (tela vaquera 2)	ΔY (tela vaquera 2)
V	-	16,5	-	15,2	-
R1	-	26,2	-	22,0	-
R2	-	29,2	-	25,7	-
B1	$Y_{B1} - Y_{R1}$	34,1	7,9	28,6	6,6
B2	$Y_{B2} - Y_{R1}$	31,3	5,1	27,0	5,0
B3	$Y_{B3} - Y_{R1}$	33,8	7,6	28,4	6,4
B4	$Y_{B4} - Y_{R1}$	44,8	18,6	37,2	15,2
VB1	$Y_{VB1} - Y_{R1}$	26,8	0,6	22,8	0,8
VB2	$Y_{VB2} - Y_V$	18,2	1,7	17,3	2,1
VB3	$Y_{VB3} - Y_{R1}$	37,5	11,3	31,8	9,8
B5	$Y_{B5} - Y_{R2}$	36,0	6,8	31,7	6,0
B6	$Y_{B6} - Y_{R2}$	35,6	6,4	31,6	5,9

Ejemplo de referencia 1:

En primer lugar, se realizó un tratamiento ciego (simulación de la etapa de tratamiento A sin productos químicos): Pantalones jeans con pretratamiento estándar (tela vaquera 1 y tela vaquera 2) se trataron inicialmente con agua sin aditivos únicamente mediante una técnica de nebulización (pick-up 25 %, 25 min) para garantizar la comparabilidad del resultado en términos de tensión mecánica y duración del tratamiento con los ejemplos según la invención.

Inmediatamente después, se efectúa un tratamiento en 2 etapas con peroxidasa (etapa de tratamiento B) a temperatura ambiente (15 g/l de Novozym 59127, pH 4,5 con tampón Na-hidrógeno fosfato/ácido adípico, 45 % de pick-up, luego 3,2 g/l de H_2O_2 , 30 % de pick-up, 10 min postratamiento), seguido de un poslavado alcalino a 40 °C en licor largo (2,5 g/l de Na_2CO_3 , relación de licor 1:8, 10 min), finalmente aclarado, centrifugado y secado en tambor.

De las muestras así obtenidas, se determinó el valor Y según CIE en 3 puntos (parte delantera del pantalón, zona media del muslo), tal como se ha descrito.

Así, se obtuvo un valor medio de $Y = 26,2$ para la tela vaquera 1 y de $Y = 22,0$ para la tela vaquera 2.

Ejemplo 1:

Los jeans de tela vaquera con pretratamiento estándar (tela vaquera 1 y tela vaquera 2) se sometieron primero a una etapa de tratamiento A según la invención con

triacetina y peróxido de hidrógeno utilizando una técnica de nebulización (3,0 ml/l de triacetina, 6,0 ml/l de H_2O_2 al 35 %, pH 8,5 ajustado con NaOH, 25 % de pick-up, 25 min).

5 Inmediatamente después se realizó un tratamiento en dos etapas (etapa de tratamiento B) análogo al del ejemplo de referencia 1 (peroxidasa, tampón Na-hidrógeno fosfato/ácido adípico, H_2O_2) con poslavado alcalino, aclarado, centrifugado y secado en tambor.

A partir de las muestras obtenidas de este modo, se determinó el valor Y según CIE del mismo modo que en el ejemplo de referencia 1. El resultado fue un valor
10 medio para la tela vaquera 1 de 34,1 y para la tela vaquera 2 de 28,6.

Esto dio como resultado un valor medio para la tela vaquera 1 de $Y = 34,1$ y para la tela vaquera 2 de $Y = 28,6$.

En comparación con el ejemplo de referencia (solo etapa (B)), la etapa adicional (A) conduce a un aumento significativo del efecto blanqueador (tela vaquera
15 1: $\Delta Y = 7,9$; tela vaquera 2: $\Delta Y = 6,6$).

Ejemplo 2:

Pantalones jeans con pretratamiento estándar (tela vaquera 1 y tela vaquera 2) se sometieron primero a una etapa de tratamiento A según la invención con triacetina y peróxido de hidrógeno utilizando una técnica de nebulización (1,5 ml/l de triacetina,
20 3,0 ml/l de H_2O_2 al 35 %, pH 8,5 ajustado con NaOH, 25 % de pick-up, 25 min).

Inmediatamente después se procedió a un tratamiento en 2 etapas (etapa de tratamiento B) análogo al del ejemplo de referencia 1 (peroxidasa, tampón Na-hidrógeno fosfato/ácido adípico, H_2O_2) con poslavado alcalino, aclarado, centrifugado y
25 secado en tambor.

A partir de las muestras así obtenidas, se determinó el valor Y según CIE de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

Así, se obtuvo un valor medio de $Y = 31,3$ para tela vaquera 1 y de $Y = 27,0$ para tela vaquera 2.

30 Según la menor cantidad de ácido peroxocarboxílico en la etapa (A), el aumento del efecto blanqueador es menor (tela vaquera 1: $\Delta Y = 5,1$; tela vaquera 2: $\Delta Y = 5,0$).

Ejemplo 3:

35 Los jeans de tela vaquera con pretratamiento estándar (tela vaquera 1 y tela

vaquera 2) se sometieron primero a una etapa de tratamiento A según la invención con N-acetilcaprolactama y peróxido de hidrógeno en una técnica de nebulización (3,0 ml/l de N-acetilcaprolactama, 6,0 ml/l de H₂O₂ al 35 %, pH 8,5 ajustado con NaOH, 25 % de pick-up, 25 min).

- 5 Inmediatamente después se procedió a un tratamiento en dos etapas (etapa de tratamiento B) análogo al del ejemplo de referencia 1 (peroxidasa, tampón Na-hidrógeno fosfato/ácido adípico, H₂O₂) con poslavado alcalino, aclarado, centrifugado y secado en tambor.

10 A partir de las muestras así obtenidas, se determinó el valor Y según CIE de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

Así, se obtuvo un valor medio de Y = 33,8 para la tela vaquera 1 y de Y = 28,4 para la tela vaquera 2.

El uso de N-acetilcaprolactama en lugar de triacetina como precursor para la generación del ácido percarboxílico conduce a un aumento comparable del efecto blanqueador (tela vaquera 1: $\Delta Y = 7,6$; tela vaquera 2: $\Delta Y = 6,4$).

Ejemplo 4:

20 Pantalones jeans con pretratamiento estándar (tela vaquera 1 y tela vaquera 2) se rociaron primero (20 % de pick-up) con un licor según la invención (6,0 ml/l de triacetina, 12,0 ml/l de H₂O₂ al 35 %, 0,5 g/l de NaOH al 50 %) en la parte delantera de una pernera del pantalón en la zona del muslo para intensificar localmente el efecto utilizando una pistola de rociado estándar y, a continuación, se sometieron a un tratamiento análogo al del ejemplo 1 sin más tiempo de espera.

25 A partir de las muestras obtenidas de este modo, se determinó el valor Y según CIE del mismo modo que en el ejemplo de referencia 1.

En la pernera del pantalón sin pretratamiento de pulverización local, el valor medio para la tela vaquera 1 fue Y = 33,8 y para la tela vaquera 2 Y = 28,7.

30 En la pernera del pantalón con pretratamiento de pulverización local, el valor medio en el centro de la zona de pulverización fue de 44,8 para la tela vaquera 1 y de 37,2 para la tela vaquera 2.

Debido al fuerte aumento local de la aplicación de pulverización en la etapa (A), el efecto blanqueador en la zona de pulverización aumenta significativamente aún más (tela vaquera 1: $\Delta Y = 18,6$; tela vaquera 2: $\Delta Y = 15,2$).

35 Ejemplo comparativo 1:

Pantalones jeans con pretratamiento estándar (tela vaquera 1 y tela vaquera 2) se sometieron primero a un tratamiento no conforme a la invención, análogo a la etapa (A) pero solo con peróxido de hidrógeno, utilizando una técnica de nebulización (6,0 ml/l de H_2O_2 al 35 %, 25 % de pick-up, 25 min).

- 5 Esto fue seguido inmediatamente por un tratamiento en 2 etapas análogo al del Ejemplo de Referencia 1 (peroxidasa, tampón Na-hidrógeno fosfato/ácido adípico, H_2O_2) con poslavado alcalino, aclarado, centrifugado y secado en tambor.

A partir de las muestras así obtenidas, se determinó el valor Y según CIE de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

- 10 Así, se obtuvo un valor medio de $Y = 26,8$ para la tela vaquera 1 y de $Y = 22,8$ para la tela vaquera 2.

Así pues, un pretratamiento análogo a la etapa (A) sin la presencia de un ácido peroxocarboxílico no conduce a un aumento significativo del efecto blanqueador del tratamiento con peroxidasa (tela vaquera 1: $\Delta Y = 0,6$; tela vaquera 2: $\Delta Y = 0,8$).

15

Ejemplo comparativo 2:

Los jeans con pretratamiento estándar (tela vaquera 1 y tela vaquera 2) se trataron primero solo con agua sin aditivos mediante la técnica de nebulización (pick-up 25 %, 25 min) de forma análoga al ejemplo de referencia 1.

- 20 Inmediatamente después, se trataron con triacetina y peróxido de hidrógeno (correspondiente a una etapa de tratamiento A) mediante una técnica de nebulización (3,0 ml/l de triacetina, 6,0 ml/l de H_2O_2 al 35 %, 0,25 g/l de NaOH 50 %, 25 % de pick-up, 25 min), seguida de un poslavado alcalino a 40 °C en licor largo (2,5 g/l de Na_2CO_3 , 10 min), finalmente se aclararon, hilaron y secaron en una secadora.

- 25 A partir de las muestras así obtenidas, se determinó el valor Y según CIE de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

Así, se obtuvo un valor medio de $Y = 18,2$ para la tela vaquera 1 y de $Y = 17,3$ para la tela vaquera 2.

- 30 El efecto blanqueador de la única etapa de tratamiento (A) análoga al ejemplo 1 es comparativamente débil. El aumento para la preparación del tejido (pretratamiento enzimático) es significativamente menor (tela vaquera 1: $\Delta Y = 1,7$; tela vaquera 2: $\Delta Y = 2,1$) que el efecto sinérgico de la combinación de la etapa (A) y (B) del ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 3:

- 35 Los jeans con pretratamiento estándar (tela vaquera 1 y tela vaquera 2) se

sometieron directamente (sin etapa de tratamiento A) a un tratamiento en 2 etapas (etapa de tratamiento B) análogo al del ejemplo de referencia 1 (peroxidasa, tampón Na-fosfato de hidrógeno/ácido adípico, H_2O_2) con poslavado alcalino, aclarado, centrifugado y secado en secadora. Este tratamiento se repitió una segunda vez (doble tratamiento).

A partir de las muestras así obtenidas, se determinó el valor Y según la CIE de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

Así, se obtuvo un valor medio de $Y = 37,5$ para la tela vaquera 1 y de $Y = 31,8$ para la tela vaquera 2.

Si se lleva a cabo un tratamiento doble con peroxidasa en lugar del tratamiento combinado de las etapas (A) y (B), se obtiene un efecto de blanqueo comparable o ligeramente superior. Sin embargo, dado que un tratamiento con peroxidasa corresponde al mismo tiempo a un múltiplo de los costos de la etapa (A) según la invención, la combinación según la invención es considerablemente más económica.

Ejemplo de referencia 2:

Los jeans con pretratamiento estándar (tela vaquera 1 y tela vaquera 2) se trataron primero solo con agua sin aditivos (simulación de la etapa de tratamiento A sin productos químicos) en una lavadora de tambor (proporción de licor 1:7, 20 min a 35 °C) para garantizar la comparabilidad del resultado en términos de tensión mecánica y duración del tratamiento con los ejemplos según la invención.

Después del cambio de baño, un tratamiento de 3 etapas en licor largo (proporción de licor 1:7) con peroxidasa (etapa de tratamiento B) a 35 °C (5 min de pretratamiento con tampón Na hidrógeno fosfato/ácido adípico a pH 3.. 5, adición de 5 g/l de Novozym 59127, después de 15 min adición de 3,2 g/l de H_2O_2 , 15 min de poslavado), seguido de un poslavado alcalino a 40 °C en lejía larga (FV 1:8, 2,5 g/l de Na_2CO_3 , 10 min), finalmente aclarado, centrifugado y secado en tambor.

A partir de las muestras así obtenidas, se determinó el valor Y según CIE de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

Así, se obtuvo un valor medio de $Y = 29,2$ para la tela vaquera 1 y de $Y = 25,7$ para la tela vaquera 2.

Ejemplo 5:

Pantalones jeans con pretratamiento estándar (tela vaquera 1 y tela vaquera 2) se sometieron primero a una etapa de tratamiento A según la invención en una

lavadora de tambor con triacetina y peróxido de hidrógeno (3,0 ml/l de triacetina, 6,0 ml/l de H_2O_2 al 35 %, 0,25 g/l de NaOH 50 %, proporción de licor 1:7, 20 min a 35 °C). Tras el cambio de baño, se llevó a cabo inmediatamente un tratamiento en 3 fases (fase de tratamiento B) análogo al del ejemplo de referencia 2 (peroxidasa, tampón fosfato de Na-hidrógeno/ácido adípico, H_2O_2) con poslavado alcalino, aclarado, centrifugado y secado en tambor.

A partir de las muestras obtenidas de este modo, se determinó el valor Y según CIE del mismo modo que en el ejemplo de referencia 1.

Así, se obtuvo un valor medio de $Y = 36,0$ para la tela vaquera 1 y de $Y = 31,7$ para la tela vaquera 2.

Por consiguiente, el aumento significativo del efecto de blanqueo (tela vaquera 1: $\Delta Y = 6,8$; tela vaquera 2: $\Delta Y = 6,0$) mediante una combinación de las etapas (A) y (B) es independiente del tipo de tratamiento seleccionado.

15 Ejemplo 6:

Los jeans con pretratamiento estándar (tela vaquera 1 y tela vaquera 2) se sometieron primero a la etapa de tratamiento A según la invención en una lavadora de tambor con ácido peracético en equilibrio al 15 % (7,0 ml/l de BEIBLEACH PE 15, 5,0 ml/l de NaOH al 50 %, proporción de licor 1:7, 20 min a 35 °C). Después de cambiar el baño, se efectuó inmediatamente un tratamiento en 3 etapas (etapa de tratamiento B) análogo al del ejemplo de referencia 2 (peroxidasa, tampón fosfato de Na-hidrógeno/ácido adípico, H_2O_2) con poslavado alcalino, aclarado, centrifugado y secado en la secadora.

A partir de las muestras así obtenidas, se determinó el valor Y según CIE de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1.

Así, se obtuvo un valor medio de $Y = 35,6$ para tela vaquera 1 y de $Y = 31,6$ para tela vaquera 2.

La utilización directa del ácido percarboxílico en lugar de la generación a partir de un precursor conduce a un aumento comparable del efecto blanqueador (tela vaquera 1: $\Delta Y = 6,4$; tela vaquera 2: $\Delta Y = 5,9$).