



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 861**

51 Int. Cl.:

C09B 56/14 (2006.01)

D06L 3/12 (2006.01)

C11D 3/42 (2006.01)

D06P 5/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08853777 .4**

96 Fecha de presentación : **25.11.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2222791**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **Procedimiento de matizado mejorado.**

30 Prioridad: **26.11.2007 EP 07121479**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.11.2011

73 Titular/es: **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, Ohio 45202, US

72 Inventor/es: **Kramer, Hans;**
Bachmann, Frank;
Dosenbach, Christof;
Jeevanath, Mini;
Roentgen, Georg;
Kaeser, Adolf;
Basler, Roger, Wolfgang;
Lant, Neil, Joseph y
Miracle, Greg, Scot

74 Agente: **De Elzaburu Márquez, Alberto**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de matizado mejorado

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a compuestos nuevos que son combinaciones moleculares de una ftalocianina y un colorante monoazoico unidos mediante grupos de unión específicos y a un proceso para su preparación. Son aspectos adicionales un proceso de matizado para materiales textiles mejorado y también composiciones de matizado que usan dichos compuestos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Un método empleado frecuentemente en la decoloración y blanqueado es usar, al mismo tiempo, tintes violeta o azules para mejorar el efecto de decoloración y blanqueado. El uso de uno de dichos tintes junto con un agente de blanqueamiento fluorescente puede ser útil para dos propósitos diferentes. Por una parte, es posible conseguir un aumento en el grado de blancura compensando el color amarillento del tejido, en cuyo caso el matiz blanco producido en el tejido por el agente de blanqueamiento fluorescente se mantiene en gran medida. Por otra parte, el objeto puede ser llevar a cabo, con el tinte en cuestión, un cambio en el matiz del efecto de blanqueado
- 15 producido en el tejido por el agente de blanqueamiento fluorescente. Es posible, por lo tanto, ajustar el matiz deseado del efecto de blanqueado.

Procesos de matizado de materiales como, por ejemplo, papel y tejidos textiles se conocen de, p. ej., DE-3125495.

- 20 Estos procesos de matizado descritos usan una mezcla física de un fotocatalizador y un colorante que no son adecuados para un uso habitual en formulaciones de detergente o de suavizante, porque los colorantes se van acumulando con cada uso y, al cabo de unos cuantos usos, los tejidos quedan coloreados.

De forma adicional, el uso de una mezcla de dos componentes siempre requiere la relación adecuada de los dos componentes.

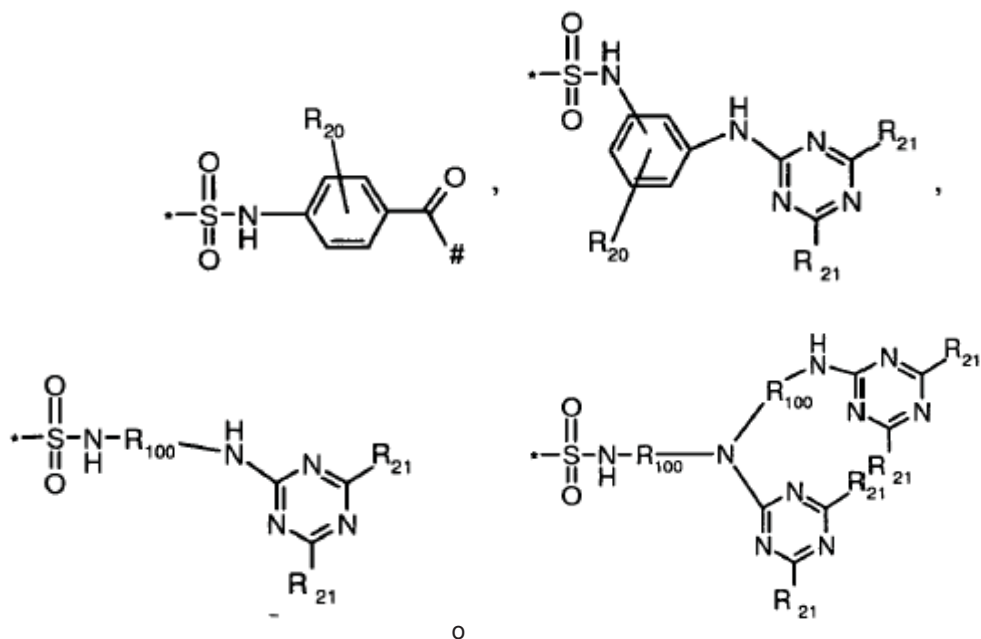
- 25 Para superar el problema de la acumulación, WO 2006/024612 propone una combinación molecular de un fotocatalizador y un colorante. Se describe una amplia variedad de fotocatalizadores y clases de colorante. Las combinaciones específicas descritas en WO 2006/024612, sin embargo, continúan teniendo el inconveniente de que se produce una acumulación significativa y el conjugado de tinte no se degrada por exposición a la luz con la suficiente rapidez.

- 30 Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que cuando la ftalocianina es una ftalocianina sulfonada y el colorante unido a la misma es un colorante monoazoico unido mediante un grupo de unión específico, la fotodegradación se produce lo suficientemente rápido como para que no se produzca formación de color en el tejido tratado, incluso después de tratamientos repetidos. El proceso de matizado mejorado que usa estos compuestos facilita también la aplicación completa de toda la sustancia sobre los tejidos. Los nuevos compuestos son también fotocatalizadores muy eficaces por absorción de luz adicional y energía de transferencia adicionales
- 35 a la parte de ftalocianina de la molécula.

SUMARIO DE LA INVENCION

Un aspecto de la invención es una composición de matizado que comprende (a) un compuesto de tipo ftalocianina con Zn, Ca, mg, Na, K, Al, Si, Ti, Ge, Ga, Zr, In o Sn de fórmula (1) (PC)-L-(D) (1) al que se une, al menos, un colorante monoazoico mediante un enlace covalente mediante un grupo de unión L, en donde

- 40 PC es el sistema anular de ftalocianina que contiene metal;
D es el radical de un colorante monoazoico; y
L es un grupo



en donde

R_{20} es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 o halógeno;

5 R_{21} es independientemente D, hidrógeno, OH, Cl o F, con tal de que al menos uno sea D;

R_{100} es alquileo C_1-C_8

* es el punto de unión de PC;

es el punto de unión del tinte; y

(b) un material adyuvante para el tratamiento de tejidos. (Reivindicación 1)

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En una realización específica de la invención, el compuesto de tipo ftalocianina de fórmula (1) es un compuesto de tipo ftalocianina con Zn, Ca, mg, Na, K, Al, Si, Ti, Ge, Ga, Zr, In o Sn de fórmula (1)

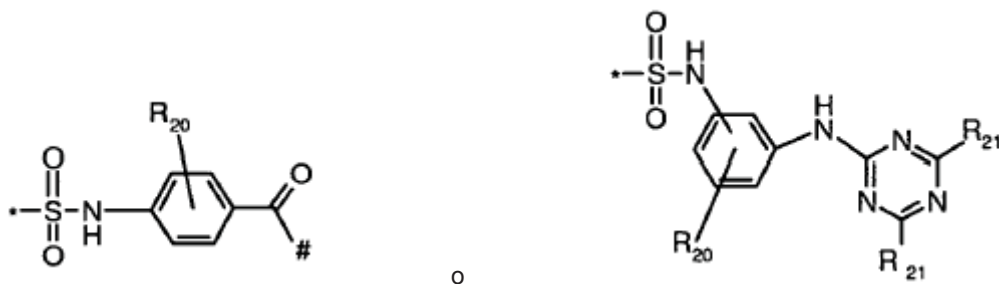
(PC)-L-(D) (1)

15 al que se une, al menos, un colorante monoazoico mediante un enlace covalente a través de un grupo de unión L, en donde

PC es el sistema anular de ftalocianina que contiene metal;

D es el radical de un colorante monoazoico; y

L es un grupo



20 en el que

R₂₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈ o halógeno;

R₂₁ es independientemente, D, hidrógeno, OH, Cl o F, con tal de que, al menos uno, sea D;

* es el punto de unión de PC;

es el punto de unión del tinte. (Reivindicación 1 de la solicitud de prioridad).

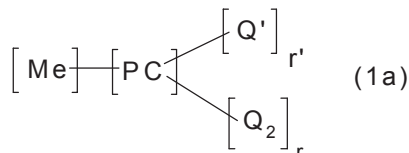
- 5 El alquilo C₁-C₈ es alquilo lineal o ramificado, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo o isopropilo.

El alcoxi C₁-C₈ es lineal o ramificado, por ejemplo, metoxi, propoxi u octoxi.

El halógeno es F, Cl, Br o I, preferiblemente Cl.

El alquilenos C₁-C₈ es, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butileno o pentileno lineal o ramificado.

- 10 Por ejemplo, el compuesto de fórmula 1 es de fórmula (1a)



en donde

PC es el sistema anular de ftalocianina que contiene metal,

- 15 Me es Zn; Ca; mg; Na; K; Al-Z₁; Si(IV)-(Z₁)₂; Ti(IV)-(Z₁)₂; Ge(IV)-(Z₁)₂; Ga(III)-Z₁; Zr(IV)-(Z₁)₂; In(III)-Z₁ o Sn(IV)-(Z₁)₂

Z₁ es un ion alcanolato; un ion hidroxilo; R₀COO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; R₀SO₃⁻; SO₄²⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻; I⁻; ion citrato; ion tartrato o ion oxalato, en donde R₀ es hidrógeno; o alquilo C₁-C₁₈ no sustituido;

r es 0; 1; 2; 3 ó 4;

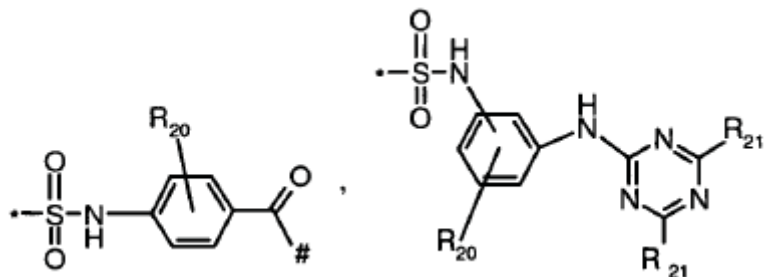
r' es 1; 2; 3 ó 4;

- 20 cada Q₂ es, independientemente entre sí, -SO₃⁻ M⁺ o un grupo -(CH₂)_m-COO⁻ M⁺; en el que M⁺ es H⁺, un ion de metal alcalino o el ion amonio y m es 0 o un número de 1 a 12;

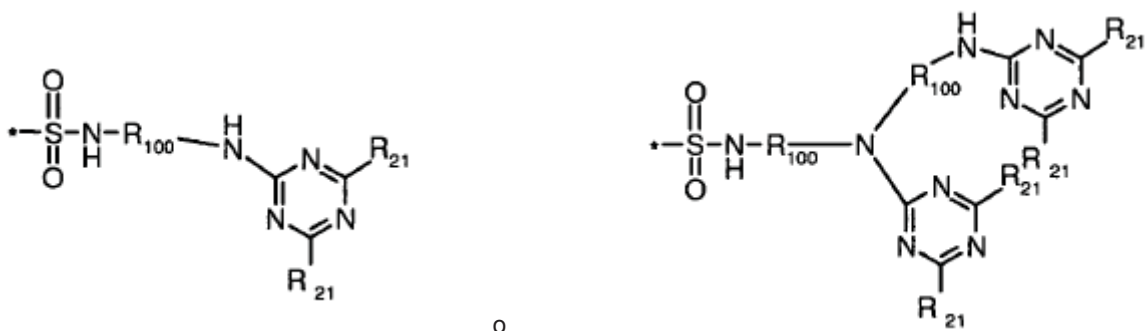
cada Q' es, independientemente entre sí, otro resto de fórmula -L-D en la que

D es el radical de un colorante monoazoico; y

L es un grupo



25



en donde

R_{20} es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 o halógeno;

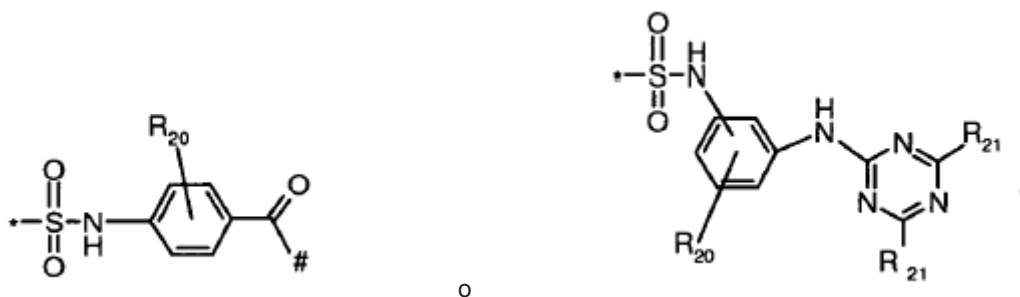
5 R_{21} es independientemente, D, hidrógeno, OH, Cl o F, con tal de que, al menos uno, sea D;

R_{100} es alquileo C_1-C_8

* es el punto de unión de PC,

es el punto de unión a D. (Reivindicación 2)

Preferiblemente, L es un grupo

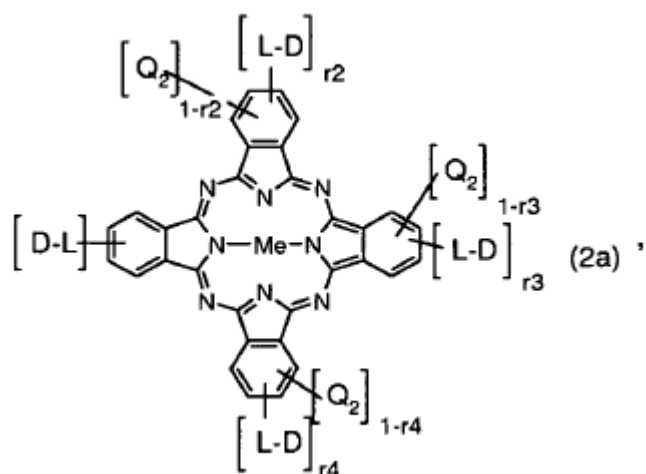


Preferiblemente, la suma de r y r' es de 2 a 6, más preferiblemente, la suma es de 2 a 4.

Preferiblemente, Me es Zn, AlZ_1 , $Si(IV)-(Z_1)_2$ o $Ti(IV)-(Z_1)_2$, en donde Z_1 tiene los significados definidos anteriormente.

Más preferiblemente, Me es Zn, AlZ_1 , $Si(IV)-(Z_1)_2$ o $Ti(IV)-(Z_1)_2$, en donde Z_1 es cloruro, fluoruro, bromuro o hidroxilo. Se da una preferencia especial al Zn. En algunos casos puede preferirse el Al. De forma alternativa, pueden usarse mezclas de compuestos de tipo ftalocianina que comprenden diferentes iones de metal. Puede preferirse una mezcla de Zn y Al, por ejemplo, según se describe en Research Disclosure 182041. Pueden preferirse iones de metal Zn en luz débil, Al en luz intensa, Zn para pH bajos como, por ejemplo, de 7 a 9 y Al para pH altos como, por ejemplo, 9 o superiores, por ejemplo, hasta pH 11. La relación puede optimizarse para condiciones de uso. Puede ser especialmente útil una mezcla de compuesto/s de fórmula 1 con una relación molar de compuestos de fórmula 1 con ion de metal Zn: compuesto/s de fórmula 1 con ion de metal Al de aproximadamente 100:1 a 1:100, o de aproximadamente 10:1 a 1:10, o de aproximadamente 3:1 a 1:3. (Reivindicación 4).

En una realización preferida de la presente invención, el compuesto de fórmula (1) es de fórmula (2a)



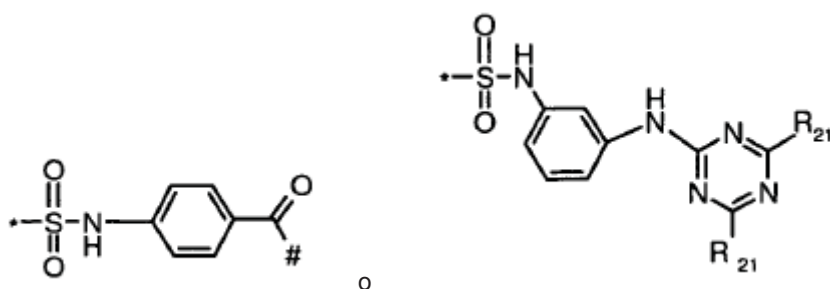
en donde

Me es Zn, AlZ_1 , $\text{Si(IV)-(Z}_1)_2$ o $\text{Ti(IV)-(Z}_1)_2$, en donde Z_1 es cloruro, fluoruro, bromuro o hidroxilo

5 cada Q_2 es, independientemente entre sí, $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$ o un grupo $-(\text{CH}_2)_m-\text{COO}^- \text{M}^+$; en el que M^+ es H^+ , un ion de metal alcalino o el ion amonio y m es 0 o un número de 1 a 12;

D es el radical de un colorante;

L es un grupo



en el que

10 R_{21} es independientemente, D, hidrógeno, OH, Cl o F, con tal de que al menos uno sea D;

* es el punto de unión de PC,

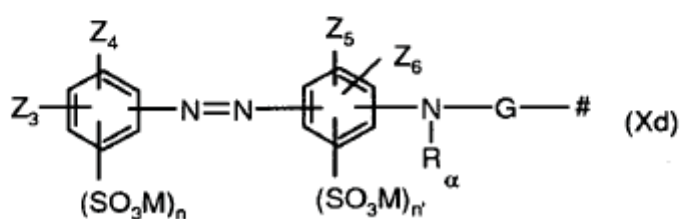
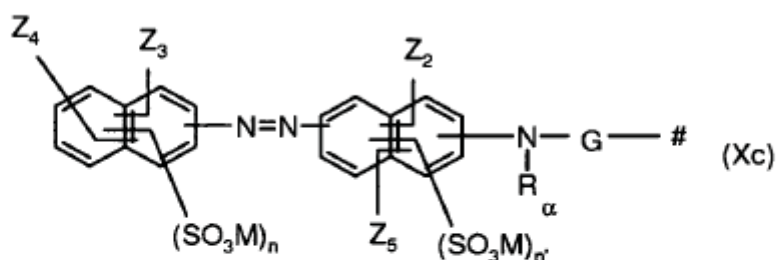
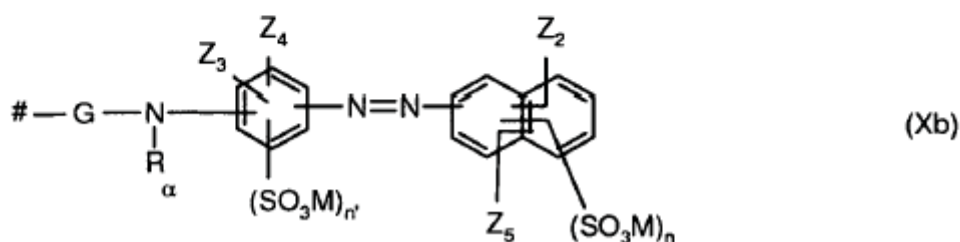
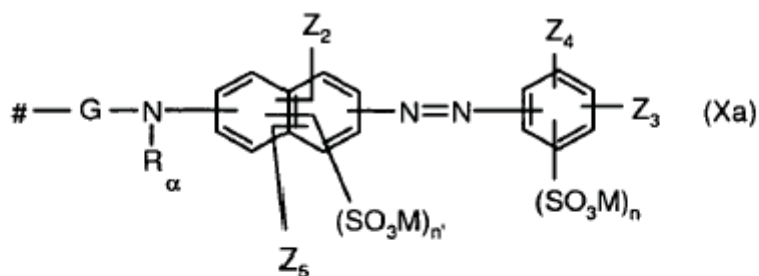
es el punto de unión a D;

r_2 es 0 ó 1,

r_3 es 0 ó 1, y

15 r_4 es 0 ó 1. (Reivindicación 3)

Por ejemplo, cada D es, independientemente entre sí, un radical colorante fórmula Xa, Xb, Xc o Xd



en donde

indica el enlace con el grupo puente L,

5 R_{α} es hidrógeno; lineal o ramificado, alquilo C₁-C₄ no sustituido, alquilo C₁-C₄-lineal o ramificado que está sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alcoxi, C₁-C₄ fenilo, naftilo y piridilo; arilo no sustituido o arilo que está sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄,

10 Z_2 , Z_3 , Z_4 , Z_5 y Z_6 son, independientemente entre sí, otro hidrógeno; alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, no sustituido; alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₄-lineal o ramificado, no sustituido o alcoxi C₁-C₄ lineal o ramificado que está sustituido por, al menos, un sustituyente escogido

del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-\text{NH}_2$, carboxilo, carbalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo, naftilo y piridilo; halógeno; OH ; $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$; NO_2 ; COOH ; COO -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; NH_2 ; NH -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH , NH_2 , alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, CN o COOH ; $\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{alquil})\text{alquilo}(\text{C}_1\text{-C}_4)$, en donde los grupos alquilo pueden estar, independientemente entre sí, sustituidos por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH , NH_2 , alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, CN y COOH ; NH -arilo; NH -arilo, en donde el arilo está sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-\text{NH}_2$, carboxilo, carbalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$; NHCO -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o NHCOO -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

G es un enlace directo; COO -alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_4$; arileno no sustituido; arileno sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO_2 , SO_3H , $-\text{NH}_2$, carboxilo, carbalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_4$ o alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_4$ que está sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO_2 , SO_3H , $-\text{NH}_2$, carboxilo, carbalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; o $-\text{CO}$ -arileno,

n es 0; 1; 2 ó 3,

n' es 0; 1 ó 2,

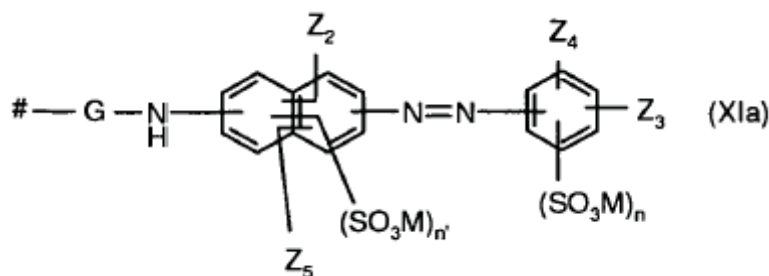
cada M es, independientemente entre sí, hidrógeno; un ion de metal alcalino o un ion amonio. (Reivindicación 5)

Los sustituyentes en los grupos naftilo, cuando no están unidos a un átomo de carbono individual, pueden estar unidos a cualquiera de los anillos del radical naftilo. Esto se expresa mediante la línea horizontal que atraviesa ambos anillos en, por ejemplo, las fórmulas estructurales Xa, Xb y Xc.

Por ejemplo, el alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_4$ es metileno, etileno, propileno o butileno.

Por arileno, en el contexto de la presente invención, se entiende fenileno o naftileno, preferiblemente fenileno.

Preferiblemente, cada D es, independientemente entre sí, un radical colorante de fórmula Xla, Xlb, Xlc o Xld



en donde

indica el enlace con el grupo puente L,

Z₂ es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ no sustituido; alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-\text{NH}_2$, carboxilo, carbalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$ no sustituido o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-\text{NH}_2$, carboxilo, carbalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, fenilo, naftilo y piridilo o OH ,

Z₃ es hidrógeno; alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ no sustituido; alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-\text{NH}_2$, carboxilo, carbalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$ no sustituido o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-\text{NH}_2$, carboxilo, carbalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, fenilo, naftilo y piridilo; OH ; NO_2 ; NH_2 ; NH -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH , NH_2 , alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, CN o COOH ; NHCO -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ o NHCOO -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$,

Z₄ es hidrógeno; alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ no sustituido; alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-\text{NH}_2$, carboxilo, carbalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$ no sustituido o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-\text{NH}_2$, carboxilo, carbalcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo, naftilo y piridilo; OH ; NO_2 ; NH_2 ; NH -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un

sustituyente escogido del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN o COOH; NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂,

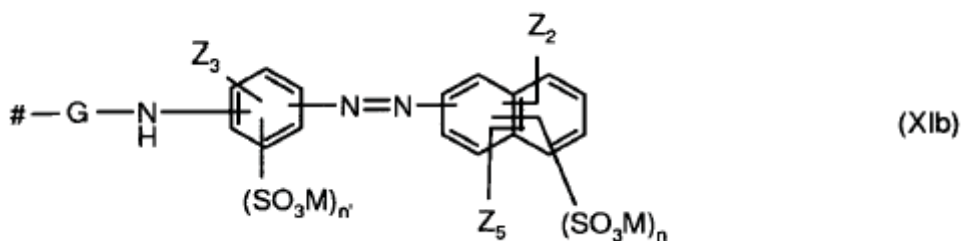
Z₅ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido o alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo;

G es un enlace directo; COO-alquilenos C₁-C₂; arileno no sustituido; arileno sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂; alquilenos C₁-C₂ no sustituido o alquilenos C₁-C₂ que está sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂,

n es 0, 1, 2 ó 3,

n' es 0, 1 ó 2,

cada M es, independientemente entre sí, hidrógeno; Na⁺ o K⁺;



en donde

indica el enlace con el grupo puente L,

Z₂ es alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alquilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo o OH,

Z₃ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₂ no sustituido que está sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NH-alquilo C₁-C₂, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN o COOH; NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂,

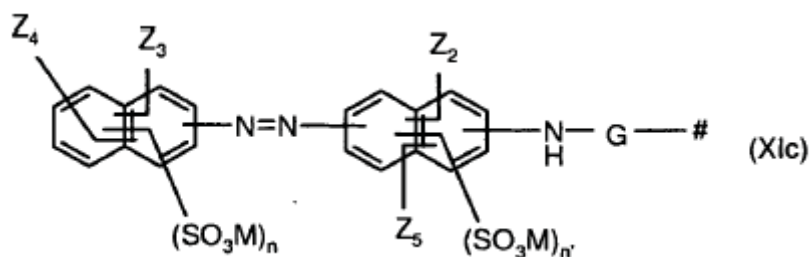
Z₅ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido o alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo;

G es un enlace directo; COO-alquilenos C₁-C₂; arileno no sustituido; arileno sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂; alquilenos C₁-C₂ no sustituido o alquilenos C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂,

n es 0, 1; 2 ó 3,

n' es 0, 1 ó 2,

cada M es, independientemente entre sí, hidrógeno; Na⁺ o K⁺;



en donde

indica el enlace con el grupo puente L,

5 Z_2 es hidrógeno; alquilo C_1-C_2 no sustituido; alquilo C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C_1-C_2 no sustituido o alcoxi C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 , fenilo, naftilo y piridilo; OH ; NO_2 ,

10 Z_3 es hidrógeno; alquilo C_1-C_2 no sustituido; alquilo C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C_1-C_2 no sustituido o alcoxi C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alquilo C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo; OH ; NO_2 ; NH_2 ; NH -alquilo C_1-C_2 , en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH , NH_2 , alquilo C_1-C_2 , CN o $COOH$; $NHCO$ -alquilo C_1-C_2 o $NHCOO$ -alquilo C_1-C_2 ,

15 Z_4 es hidrógeno; alquilo C_1-C_2 no sustituido; alquilo C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C_1-C_2 no sustituido o alcoxi C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 , fenilo, naftilo y piridilo; OH ; NO_2 ; NH_2 ; NH -alquilo C_1-C_2 , en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH , NH_2 , alquilo C_1-C_2 , CN o $COOH$; $NHCO$ -alquilo C_1-C_2 o $NHCOO$ -alquilo C_1-C_2 ,

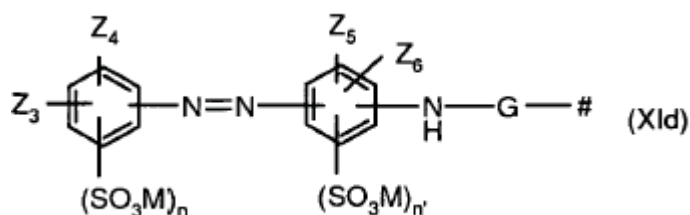
20 Z_5 es hidrógeno; alquilo C_1-C_2 no sustituido; alquilo C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C_1-C_2 no sustituido o alcoxi C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 , fenilo, naftilo y piridilo; NO_2 ,

25 G es un enlace directo; COO -alquilenos C_1-C_2 ; arileno no sustituido; arileno sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO_2 , SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 y alquilo C_1-C_2 ; alquilenos C_1-C_2 no sustituido o alquilenos C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO_2 , SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 y alquilo C_1-C_2 ,

n es 0, 1; 2 ó 3,

n' es 0, 1 ó 2,

cada M es, independientemente entre sí, hidrógeno; Na^+ o K^+ ;



35

en donde

indica el enlace con el grupo puente L,

Z₃ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo, fenilo, naftilo y piridilo C₁-C₄; SO₂CH₂CH₂SO₃H; o NO₂,

Z₄ es alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo, fenilo, naftilo y piridilo C₁-C₄; OH; SO₂CH₂CH₂SO₃H; o NO₂,

Z₅ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NH-alquilo C₁-C₂, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN o COOH; NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂,

Z₆ es alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo, fenilo, naftilo y piridilo C₁-C₄; o NO₂,

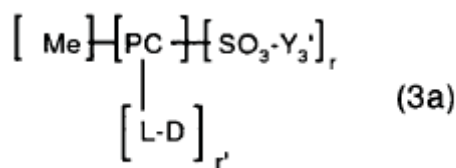
G es un enlace directo; COO-alquileo C₁-C₂; arileno no sustituido; arileno sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂; alquileo C₁-C₂ no sustituido o alquileo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂,

n es 0, 1; 2 ó 3,

n' es 0, 1 ó 2,

cada M es, independientemente entre sí, hidrógeno; Na⁺ o K⁺. (Reivindicación 6)

Los compuestos de tipo ftalocianina especialmente preferidos tienen la fórmula (3a),



en donde

PC, L y D según se ha definido anteriormente (incluyendo las preferencias),

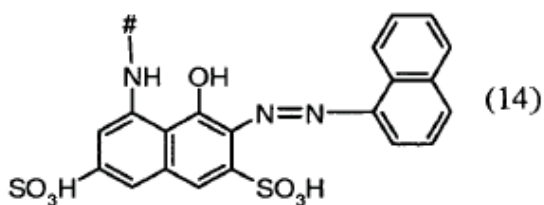
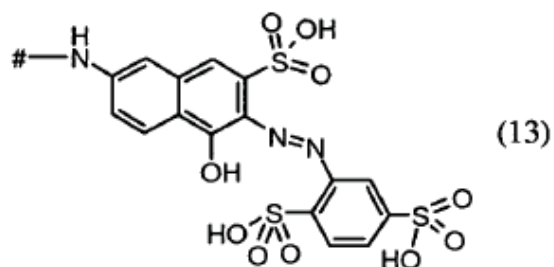
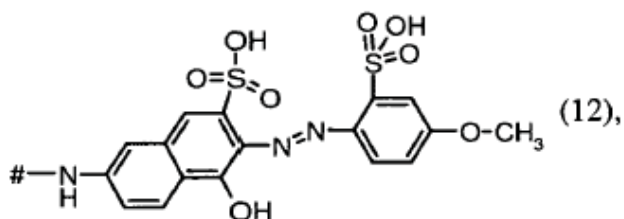
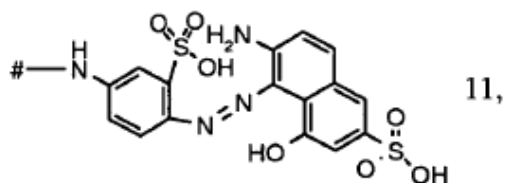
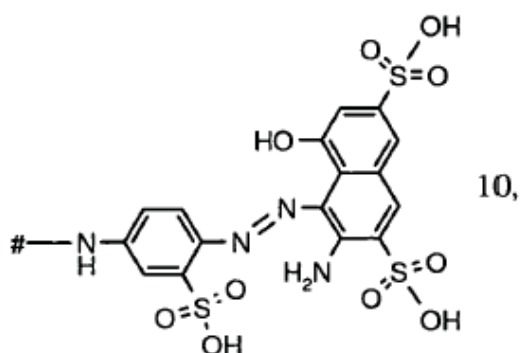
Me es Zn o Al-Z₁, Z₁ es cloruro, fluoruro, bromuro o hidroxilo;

Y₃' es hidrógeno; un ion de metal alcalino o un ion amonio, y

r es cualquier número de 0 a 4, preferiblemente cualquier número de 1 a 4,

r' es cualquier número de 1 a 4.

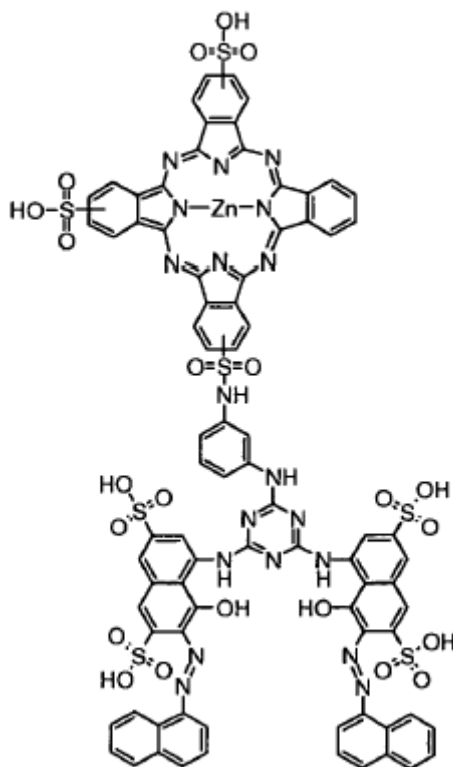
Radicales D colorantes individuales especialmente adecuados tienen la fórmula 10, 11, 12, 13 ó 14



en donde # indica el enlace con el grupo puente L. (Reivindicación 7)

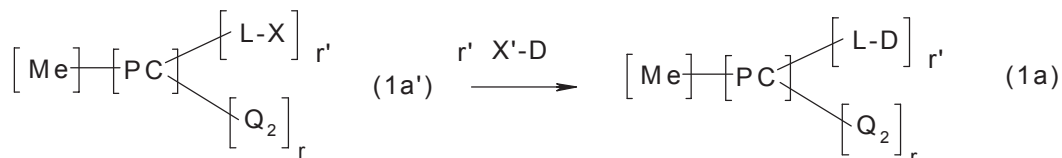
Los grupos ácido sulfónico de los tintes representados por $-SO_3H$ pueden también estar en forma de sus sales, en particular de sales de metal alcalino como, por ejemplo, sales de Na, K o Li o como sales de amonio. También se contemplan mezclas del ácido libre y las sales correspondientes.

Una ftalocianina individual especialmente adecuada se representa mediante la siguiente fórmula en la que el grado de sulfonación es de entre 2 y 3 en el anillo de ftalocianina.



Dependiendo del valor de pH del medio, los grupos ácido sulfónico del anillo de la ftalocianina, así como los grupos de colorante, pueden estar más o menos disociados.

Otra realización de la presente invención se refiere a un proceso para producir compuestos de fórmula (1a)



5

en donde X y X' son un grupo saliente

todos los demás sustituyentes tienen el significado definido anteriormente, incluidas todas las preferencias y definiciones. (Reivindicación 8)

10

Para la síntesis de ftalocianinas de metales, pueden seguirse dos rutas diferentes: la síntesis inicial de un derivado de ftalocianina exento de metal y posterior formación de complejos con una sal de metal, o la síntesis de un sistema anular de tipo ftalocianina a partir de un precursor benzenoide sencillo mediante incorporación simultánea del ion de metal.

15

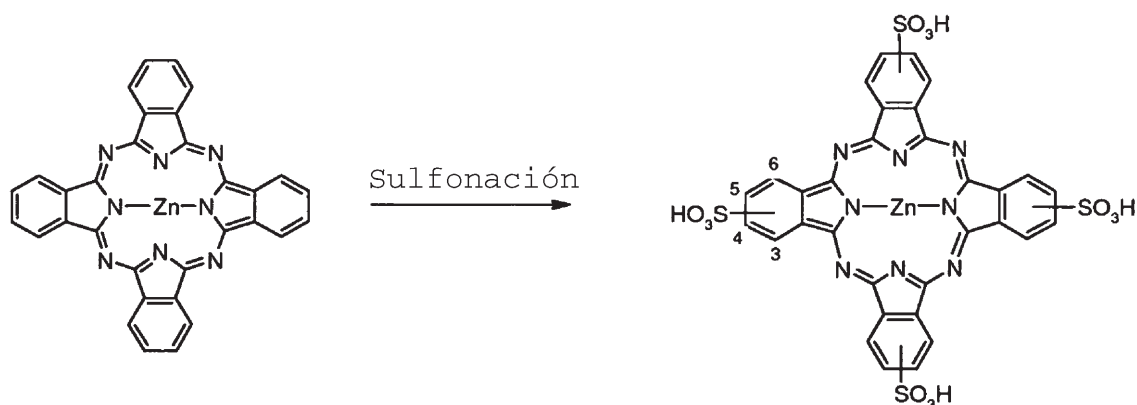
Pueden introducirse sustituyentes antes o después de la formación del sistema anular de tipo ftalocianina. En el primer caso, se da lugar a la formación de derivados con sustituyentes en los cuatro anillos, mientras que en el segundo caso el grado de sustitución será variable.

Mediante una introducción de sustituyentes adecuados, pueden obtenerse ftalocianinas solubles en agua según los procedimientos conocidos (DE-1569783, DE-1569729, DE-2021257, DE-1794298). La síntesis y uso de dichas ftalocianinas de metal para usar como fotoactivadores es también conocido (DE-0081462 y referencias citadas en la presente memoria).

20

Un método adecuado para obtener ftalocianina soluble en agua es la introducción de grupos sulfonato.

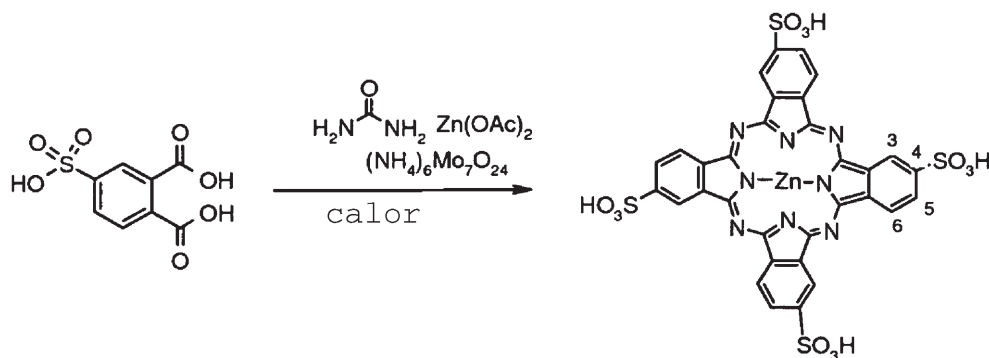
La introducción puede hacerse, por ejemplo, mediante sulfonación de la ftalocianina de metal no sustituida.



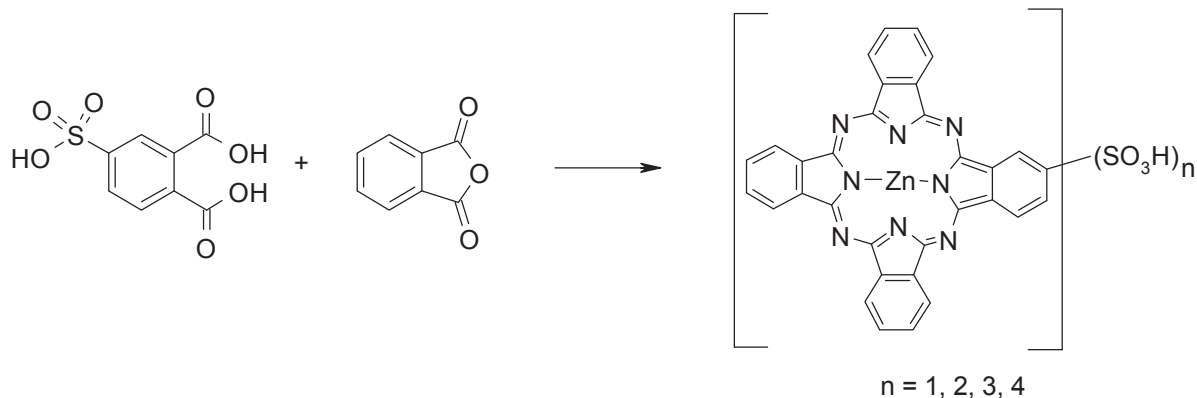
Generalmente, las ftalocianinas sulfonadas no son sustancias puras, sino mezclas complejas de diferentes isómeros de posición. El grupo SO_3H puede situarse en la posición 3, 4, 5 ó 6. El grado de sulfonación también es variable y, normalmente, no tiene un valor entero. Por ejemplo, puede prepararse una sal tetrasódica de la ftalocianina de cinc según un procedimiento conocido [J. Griffiths y col., *Dyes and Pigments*, vol. 33, 65-78 (1997) y las fuentes bibliográficas citadas en dicha fuente].

Otro método para obtener una ftalocianina de metal sulfonada es haciendo reaccionar un ácido sulfoftálico con una sal de metal, urea y un catalizador de tipo molibdato en una condensación por fusión. La ftalocianina obtenida es también una mezcla de isómeros, pero en este caso solo se encuentran presentes isómeros de posición. (Reivindicación 9)

La posición de la sulfonación viene determinada por el ácido ftálico correspondiente. Si se usa ácido 4-sulfoftálico, se obtiene una ftalocianina de metal tetrasulfonada con grupos ácido sulfónico exclusivamente en posición 4 ó 5.



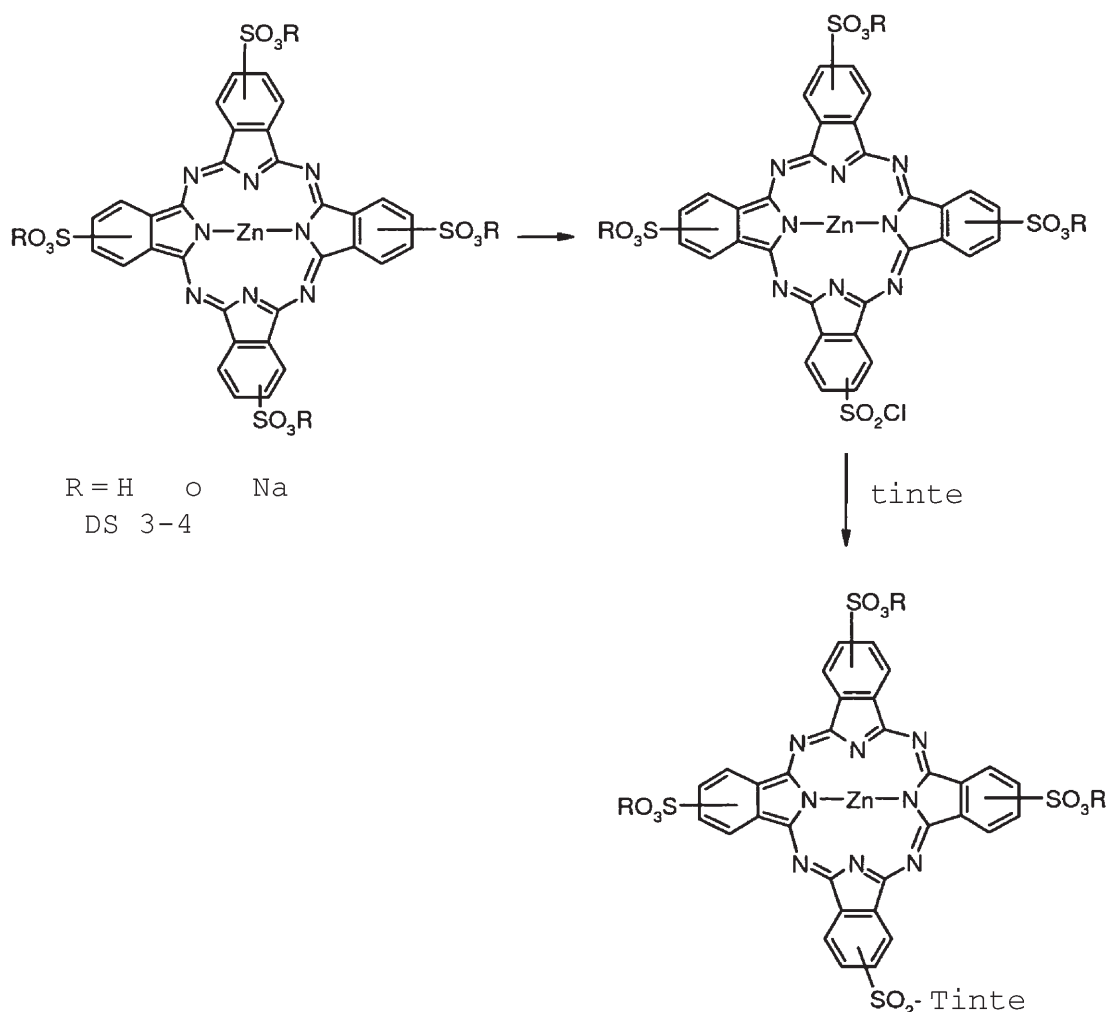
El contenido de grupos ácido sulfónico puede ajustarse mediante la adición de ácido ftálico. Por lo tanto, mediante este proceso con fusión pueden prepararse derivados de ftalocianina de cinc sulfonados que tienen un grado de sulfonación entre $\text{DS} = 1 - 4$.



5 En la presente solicitud, una molécula de ftalocianina se une mediante enlaces covalentes con una molécula de colorante monoazoico a través de grupos de unión específicos. Un modo cómodo de llevar a cabo esta unión es la síntesis de un cloruro de sulfonilo de ftalocianina de metal mediante reacción de sulfocloración según procedimientos conocidos (DE-2812261, DE-0153278). Variando la cantidad de agente de sulfocloración, puede ajustarse el grado deseado de contenido en sulfocloruro. La reacción de sulfocloración de ftalocianinas generalmente da lugar a un producto principal, pero se detectan pequeñas cantidades de grupos cloruro de sulfonilo de grado bajo o alto como subproductos.

El compuesto reactivo de tipo ftalocianina-cloruro de sulfonilo puede hacerse reaccionar además con un tinte adecuado que tiene un grupo amino.

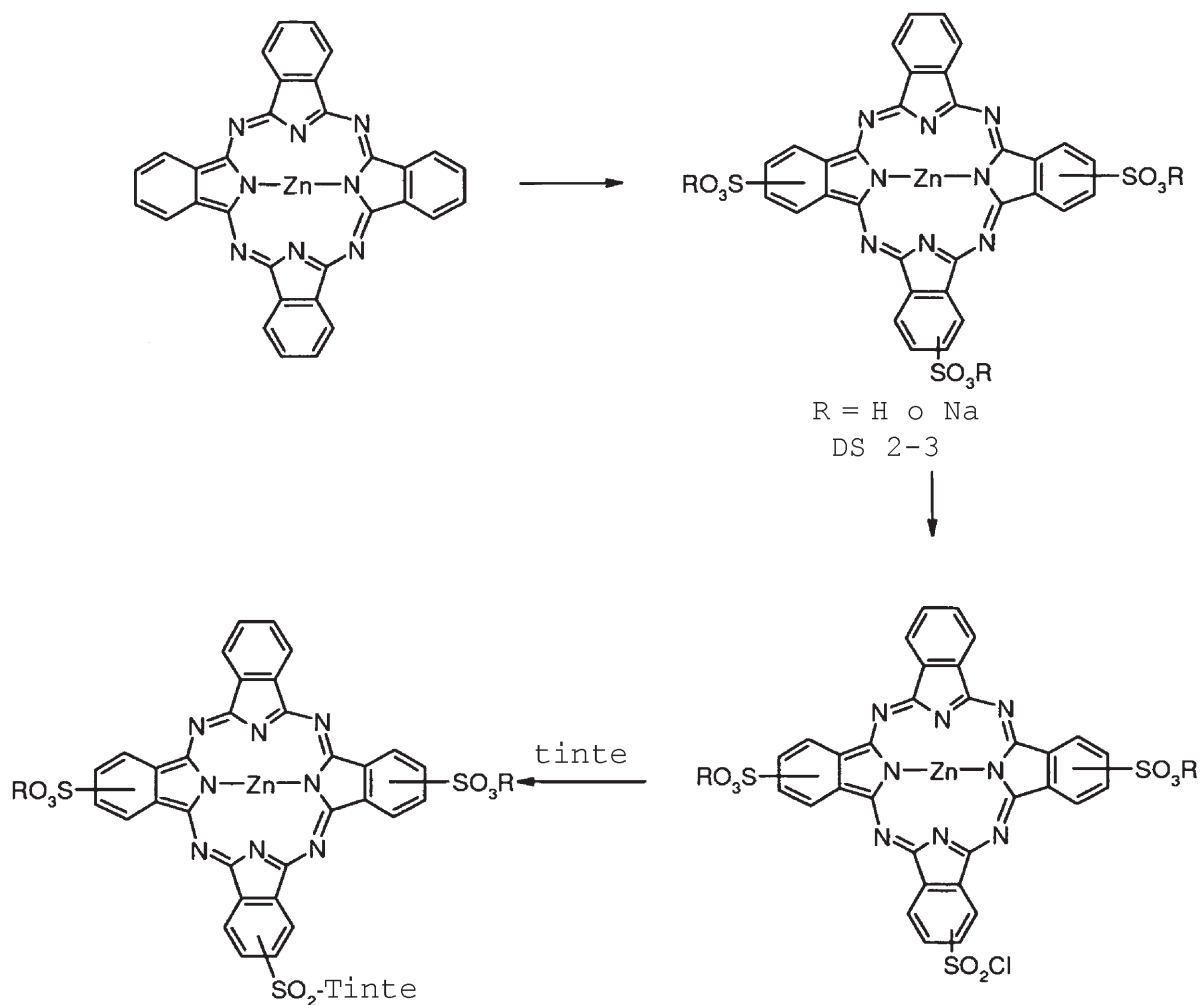
10 Para ilustrar la síntesis, se presentan los siguientes ejemplos de síntesis que dan lugar a ftalocianinas de cinc y aluminio unidas a colorantes azoicos funcionalizados con amino. Las síntesis se llevan a cabo según se muestra en el siguiente esquema. De los posibles isómeros de posición, solo se muestra uno. La formación de los productos secundarios (grado de SO_3R y SO_2Cl) no se muestra.



15 También es posible la síntesis de derivados de ftalocianina de cinc con un grado de sulfonación bajo y activación y acoplamiento análogos al colorante azoico de tipo ftalocianina de cinc correspondiente.

La síntesis de derivados de ftalocianina de cinc exactamente trisulfonados se conoce por fuentes bibliográficas [J.E. van Lier, Journ. Med. Chem. (1997), 40 (24) 3897] como un producto de reacción de expansión anular de tri(4-sulfo)subftalocianina de boro.

20 La síntesis de ftalocianinas de metal menos sulfonadas puede realizarse también mediante una reacción de sulfonación modificada, es decir, acortando el tiempo de reacción y/o disminuyendo la temperatura de reacción.



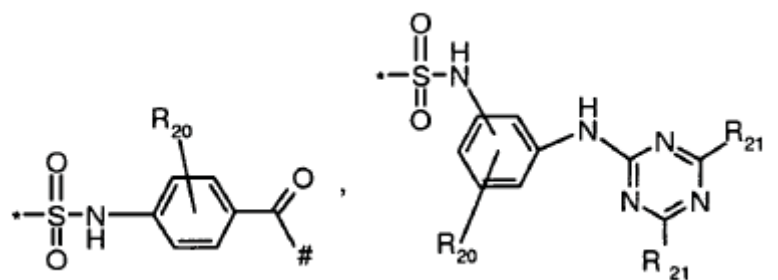
Otro aspecto de la invención es un proceso de matizado para materiales de fibras textiles caracterizado por el tratamiento del material de fibra textil con una composición que comprende, al menos, un compuesto de tipo ftalocianina de Zn, Ca, mg, Na, K, Al, Si, Ti, Ge, Ga, Zr, In o Sn de fórmula (1)

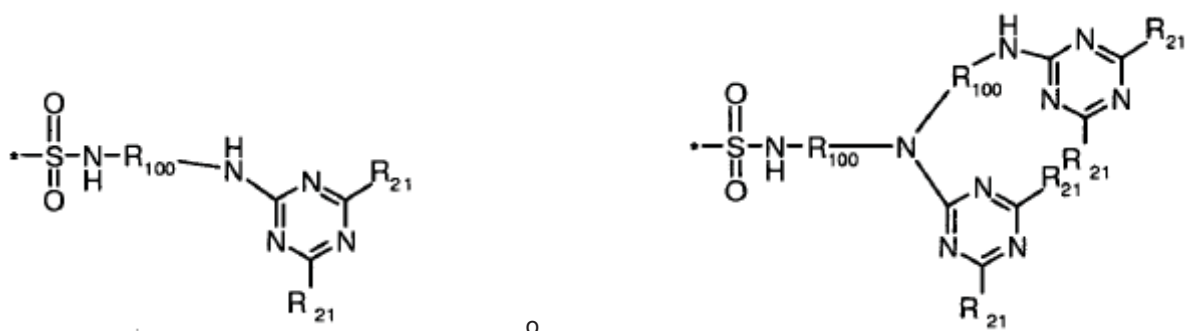
- 5 (PC)-L-(D) (1) al cual se une, al menos, un colorante monoazoico mediante un enlace covalente a través de un grupo de unión L, en donde

PC es el sistema anular de ftalocianina que contiene metal;

D es el radical de un colorante monoazoico; y

L es un grupo





en donde

R_{20} es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 o halógeno;

R_{21} es independientemente, D, hidrógeno, OH, Cl o F, con la condición de que al menos uno sea D;

5 R_{100} es alquileno C_1-C_8 ;

* es el punto de unión de PC;

es el punto de unión para el tinte. (Reivindicación 10)

10 En dicho proceso de matizado, los compuestos de la presente invención se usan de forma típica en una formulación de detergente. La cantidad de los compuestos usados es, por ejemplo, de 0,0001% a 1% en peso, preferiblemente de 0,001% a 0,5% en peso, con respecto al peso del material textil.

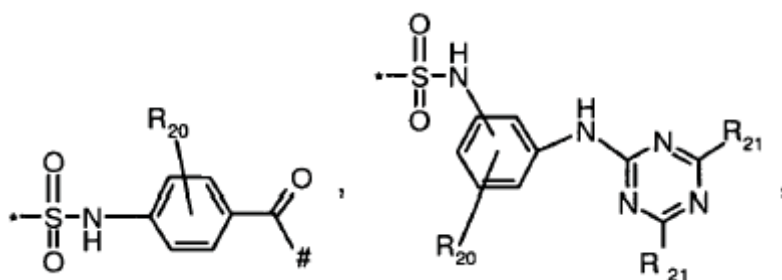
En cuanto a lo siguiente, se entiende que el término composición de matizado abarca también la composición como tal.

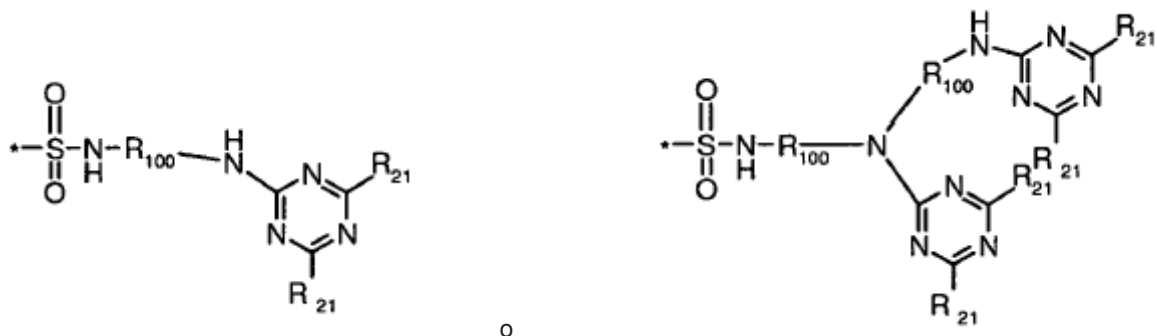
15 También se incluye en el ámbito de la presente invención una composición de matizado que comprende, al menos, un compuesto de tipo ftalocianina de Zn, Ca, mg, Na, K, Al, Si, Ti, Ge, Ga, Zr, In o Sn de fórmula (1) (PC)-L-(D) (1) al que se une, al menos, un colorante monoazoico mediante un enlace covalente, a través de un grupo de unión L, en donde

PC es el sistema anular de tipo ftalocianina que contiene metal;

D es el radical de un colorante monoazoico; y

L es un grupo





en donde

R₂₀ es hidrógeno, alquilo C₁- C₈, alcoxi C₁-C₈ o halógeno;

R₂₁ es independientemente, D, hidrógeno, OH, Cl o F, con tal que, al menos, uno sea D;

5 R₁₀₀ es alquileo C₁-C₈;

* es el punto de unión de PC;

es el punto de unión del tinte. (Reivindicación 11)

10 La composición y proceso que comprende, al menos, un compuesto de fórmula (1) produce un ángulo de tono relativo de 220° – 320° y los compuestos de fórmula (1) no son estables frente a la luz. Eso quiere decir que los compuestos de fórmula (1) de la composición de matizado son destruidos por la luz. Por el término “luz” se entiende luz visible (400-800 nm). Preferiblemente, es luz solar.

Las coordenadas de color y las diferencias de color se expresan usando los valores triestímulos CIELAB internacionalmente estandarizados:

a* = rojo – verde (+, –)

15 b* = amarillo – azul (+, –)

L* = luminosidad (blanco= 100)

C* = croma

H* = tono (ángulo de 0° = rojo, 90° = amarillo, 180° = verde, 270° = azul),

20 y las diferencias de color ΔE*, ΔH*, ΔC*, ΔL*, Δa*, y Δb*, junto con un número de identificación de la muestra.

Este sistema aceptado internacionalmente ha sido desarrollado por CIE (“Commission Internationale de l’Éclairage”). Es, por ejemplo, parte de DIN 6174: 1979-01, así como de DIN 5033-3: 1992-07.

25 La composición y proceso que comprende, al menos, un compuesto de fórmula (1) produce un ángulo de tono relativo de 220° – 320° y los compuestos de fórmula (1) se degradan cuando la composición se expone a la luz solar. Preferiblemente, los compuestos de fórmula (1) son destruidos por la luz, preferiblemente por la luz solar, cuando se aplican al material de fibra textil.

La composición que comprende, al menos, un compuesto de fórmula (1) produce un ángulo de tono relativo de 220° – 320° y la velocidad de disminución de los compuestos de fórmula (1) es, al menos, 1% cada 2 horas, preferiblemente al menos 2% cuando la composición se expone a la luz (solar).

30 Por ejemplo, la degradación de los componentes puede determinarse espectrofotométricamente.

Preferiblemente, la degradación del compuesto de fórmula (1), cuando se aplica al material de fibra textil, no cambia el color del material de fibra textil, incluso si el material de fibra textil es tratado con estos compuestos de forma repetida.

35 Son ejemplos de materiales de fibra textil adecuados los materiales de seda, lana, poliamida, acrílicos o poliuretanos y, en particular, materiales de fibra celulósica y mezclas de todos los tipos. Dichos materiales de fibra son, por ejemplo, fibras naturales de celulosa como, por ejemplo, algodón, lino, yute y cáñamo, y celulosa regenerada. Se da preferencia a los materiales de fibra textil de algodón. También son adecuadas las fibras que

contienen hidroxilo que están presentes en tejidos mezclados, por ejemplo, mezclas de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

La composición de matizado puede estar en cualquier forma física, preferiblemente en forma sólida o líquida. Formas sólidas típicas son polvo, pastillas o granulados.

5 Los granulados son preferidos como formulación sólida.

Una composición de matizado según se ha descrito anteriormente, puede estar en forma de un gránulo que comprende

- | | |
|------------------------------------|---|
| a) de 2% a 75% en peso (% en peso) | de, al menos, un compuesto de tipo ftalocianina de fórmula (1) según se ha descrito anteriormente en la presente memoria, con respecto al peso total del granulado, |
| b) de 10% a 95% en peso | de, al menos, otro aditivo, con respecto al peso total del granulado, y |
| c) de 0% a 15% en peso | agua, con respecto al peso total del granulado. |

10 La suma del % en peso de los componentes a) – c) es siempre 100%. (Reivindicación 12)

Generalmente, el proceso de matizado de la invención es parte de un proceso de lavado de ropa. Puede ser parte de cualquier etapa del proceso de lavado de ropa (remojo previo, lavado principal y tratamiento posterior). El proceso puede llevarse a cabo en una lavadora de ropa. De forma alternativa, el proceso de lavado puede llevarse a cabo a mano. La temperatura habitual es de entre 5 °C y 95 °C.

15 Los agentes de lavado o de limpieza se formulan habitualmente de modo que la solución de lavado tenga un valor de pH de aproximadamente 6,5 – 11, preferiblemente 7,5 - 11 durante todo el procedimiento de lavado.

La relación en peso de tejido:solución de lavado en el proceso de lavado es generalmente de 1:4 a 1:40, preferiblemente de 1:4 a 1:30.

El procedimiento de lavado puede llevarse a cabo en una lavadora de ropa.

20 Existen diversos tipos de lavadoras de ropa, por ejemplo:

- lavadoras de carga por la parte superior con un eje de rotación vertical; estas máquinas, que generalmente tienen una capacidad de aproximadamente 45 a 83 litros, se usan para procesos de lavado a temperaturas de 10 – 50 °C y ciclos de lavado de aproximadamente 10 – 60 minutos. Dichos tipos de lavadora de ropa se usan habitualmente en EE. UU.;

25 - lavadoras de carga frontal con un eje de rotación horizontal; estas máquinas, que generalmente tienen una capacidad de 8 a 15 litros, se usan para procesos de lavado a temperaturas de 30 – 95 °C y ciclos de lavado de aproximadamente 10 – 60 minutos. Dichos tipos de lavadoras de ropa se usan habitualmente en Europa;

30 - máquinas de carga por la parte superior con un eje de rotación vertical; estas máquinas, que generalmente tienen una capacidad de 26 a 52 litros, se usan para procesos de lavado a temperaturas de 5 – 25 °C y ciclos de lavado de aproximadamente 8 – 15 minutos. Dichos tipos de lavadoras de ropa se usan habitualmente en Japón.

La composición según la invención puede también usarse en un proceso de remojo, en donde los tejidos manchados se dejan durante 0,1 - 24 horas en una solución o suspensión del detergente y/o aditivo blanqueador de lavado de ropa sin agitación. El remojo puede tener lugar, por ejemplo, en un balde o en una lavadora de ropa.

35 Generalmente los tejidos se lavan y/o aclaran después del proceso de remojo.

Cuando el compuesto de fórmula 1 está presente en un granulado, el granulado puede estar encapsulado o no.

Los materiales encapsulantes incluyen especialmente ceras y polímeros solubles en agua y dispersables en agua. De estos materiales, se da preferencia a los polietilenglicoles, poliamidas, poli(acrilamidas, poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidonas, gelatina, acetatos de polivinilo hidrolizados, copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, y también poliacrilatos, parafinas, ácidos grasos, copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, y polimetacrilatos.

40

Los granulados pueden contener de 2% a 75% en peso, preferiblemente de 2% a 60% en peso, especialmente de 5% a 55% en peso, de componente a), con respecto al peso total del granulado.

Los granulados en las formulaciones según la invención contienen de 10% a 95% en peso, preferiblemente de 10% a 85% en peso, especialmente de 10% a 80% en peso de, al menos, otro aditivo (componente b)), con respecto al peso total del granulado.

Dichos aditivos adicionales pueden ser agentes dispersantes aniónicos o no iónicos; polímeros orgánicos solubles en agua; sales inorgánicas; ácidos orgánicos de bajo peso molecular o sales de los mismos o agentes humectantes en una cantidad de 10% a 80% en peso; disgregantes como, por ejemplo, celulosa en polvo o celulosa fibrosa, celulosa microcristalina; cargas como, por ejemplo, dextrina; tintes o pigmentos insolubles en agua o solubles en agua; y también aceleradores de la disolución y abrillantadores ópticos. Los silicatos de aluminio como, por ejemplo, las zeolitas, y también compuestos como, por ejemplo, el talco, el caolín, el TiO_2 , el SiO_2 o el trisilicato de magnesio pueden también usarse en cantidades pequeñas, por ejemplo, del 0%-10% en peso, con respecto al peso de la formulación total.

Los agentes dispersantes aniónicos usados son, por ejemplo, los agentes dispersantes aniónicos solubles en agua comerciales para tintes, pigmentos, etc.

Se consideran, especialmente, los siguientes productos: productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con bifenilos u óxidos de bifenilo no sustituidos o clorados y, opcionalmente, formaldehído, (mono-/di-)alquilnaftalensulfonatos, sales sódicas de ácidos sulfónicos orgánicos polimerizados, sales sódicas de ácidos alquilnaftalensulfónicos polimerizados, sales sódicas de ácidos alquilbenzenosulfónicos polimerizados, alquilarylsulfonatos, sales sódicas de etersulfatos de alquilpoliglicol, arilsulfonatos polinucleares polialquilados, productos de condensación con uniones metileno de ácidos arilsulfónicos y ácidos hidroxiarilsulfónicos, sales sódicas de ácidos dialquilsulfosuccínicos, sales sódicas de etersulfatos de alquildiglicol, sales sódicas de polinaftalenmetanosulfonatos, lignosulfonatos u oxilignosulfonatos o ácidos polisulfónicos heterocíclicos.

Son agentes dispersantes aniónicos especialmente adecuados los productos de condensación de ácidos naftalensulfónicos con formaldehído, sales sódicas de ácidos sulfónicos orgánicos polimerizados, (mono-/di-)alquilnaftalensulfonatos, arilsulfonatos polinucleares polialquilados, sales sódicas de ácido alquilbencenosulfónico polimerizado, lignosulfonatos, oxiligosulfonatos y productos de condensación de ácido naftalensulfónico con un policlorometilbifenilo.

Dispersantes no iónicos adecuados son especialmente los compuestos que tienen un punto de fusión de, preferiblemente, al menos 35 °C que son emulsificables, dispersables o solubles, por ejemplo, los siguientes compuestos:

1. alcoholes grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, especialmente alcohol cetílico;
2. productos de adición de, preferiblemente, 2 a 80 moles de óxido de alquileo, especialmente óxido de etileno, en donde algunas de las unidades de óxido de etileno han sido remplazadas por epóxidos sustituidos como, por ejemplo, óxido de estireno y/u óxido de propileno, con monoalcoholes insaturados o saturados de alto peso molecular, ácidos grasos, aminas grasas o amidas grasas que tienen de 8 a 22 átomos de carbono o alcoholes bencílicos, fenilfenoles, bencilfenoles o alquilfenoles, cuyos radicales alquilo tienen, al menos, 4 átomos de carbono;
3. óxido de alquileo, especialmente óxido de propileno, productos de condensación (polímeros de bloque);
4. aductos de óxido de etileno/óxido de propileno con diaminas, especialmente etilendiaminas;
5. productos de reacción de un ácido graso que tiene de 8 a 22 átomos de carbono y una amina primaria o secundaria que tiene, al menos, un grupo alquilo poco hidroxilado o un grupo alquilo poco alcoxilado, o productos de adición de alquilenóxido de dichos productos de reacción que contienen grupos hidroxialquilo;
6. ésteres de sorbitán, preferiblemente con grupos éster de cadena larga, o ésteres de sorbitán etoxilados como, por ejemplo, monolaurato de polioxietilensorbitán que tiene de 4 a 10 unidades óxido de etileno o trioleato de polioxietilensorbitán que tiene de 4 a 20 unidades de óxido de etileno;
7. productos de adición de óxido de propileno con un alcohol alifático trihídrico a hexahídrico que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, p. ej., glicerol o pentaeritritol; y
8. éteres mezclados con poliglicol de alcohol graso, especialmente productos de adición de 3 a 30 moles de óxido de etileno y de 3 a 30 moles de óxido de propileno con monoalcoholes alifáticos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono.

Dispersantes no iónicos especialmente adecuados son los tensioactivos de fórmula



en donde

R_{22} es alquilo C_8-C_{22} o alqueno C_8-C_{18} ,

5 R_{23} es hidrógeno; alquilo C_1-C_4 ; un radical cicloalifático que tiene, al menos, 6 átomos de carbono o bencilo, alqueno C_8-C_{12}

el "alqueno" es un radical alqueno que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y

n es un número entero de 1 a 60.

10 Los sustituyentes R_{22} y R_{23} en la fórmula (10) son, de forma ventajosa, cada uno el radical hidrocarbonado de un monoalcohol alifático insaturado o, preferiblemente, saturado que tiene de 8 a 22 átomos de carbono. El radical hidrocarbonado puede ser de cadena lineal o ramificada. R_{22} y R_{23} son, preferiblemente, cada uno, independientemente entre sí, un radical alquilo que tiene de 9 a 14 átomos de carbono.

15 Los monoalcoholes saturados alifáticos que pueden considerarse incluyen alcoholes naturales, p. ej., alcohol láurico, alcohol miristílico, alcohol cetílico o alcohol estearílico, y también alcoholes sintéticos, p. ej., 2-etilhexanol, 2,4-dimetilpentan-2-ol, octan-2-ol, alcohol isononílico, trimetilhexanol, alcohol trimetilonílico, decanol, oxo-alcohol C_9-C_{11} , alcohol tridecílico, alcohol isotridecílico y alcoholes primarios lineales (Alfoles) que tienen de 8 a 22 átomos de carbono. Algunos ejemplos de dichos Alfoles son Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) y Alfol (16-18). ("Alfol" es una marca registrada de Sasol Corp.).

Monoalcoholes alifáticos insaturados son, por ejemplo, el alcohol dodecenílico, el alcohol hexadecenílico y el alcohol oleílico.

20 Los radicales alcohol pueden estar presentes solos o en forma de mezclas de dos o más componentes, p. ej., mezclas de grupos alquilo y/o alqueno que son derivados de ácidos grasos de soja, ácidos grasos de corazón de palma o ácidos sebácidos. Dichos gránulos se describen, por ejemplo, en WO 2006/024612.

25 En lugar de o además del agente o agentes dispersantes, los granulados, según la invención, pueden comprender un polímero orgánico soluble en agua que puede también tener propiedades dispersantes. Dichos polímeros pueden usarse individualmente o como mezclas de dos o más polímeros. Como polímeros solubles en agua (que pueden, pero no tienen por qué, tener propiedades filmógenas), se consideran, por ejemplo, gelatinas, poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de etilacrilato, metacrilato de metilo y ácido metacrílico (sal de amonio), polivinilpirrolidonas, vinilpirrolidonas, acetatos de vinilo, copolímeros de vinilpirrolidona con olefinas de cadena larga, polimetacrilatos de vinilpirrolidona/dimetilaminoetilo, copolímeros de metacrilamidas de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilo, copolímeros de acrilamidas de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilo, copolímeros cuaternizados de metacrilatos de vinilpirrolidonas y dimetilaminoetilo, terpolímeros de metacrilatos de vinilcaprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetilo, copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, terpolímeros de metacrilatos de caprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetilo, copolímeros de estireno y ácido acrílico, ácidos policarboxílicos, poliacrilamidas, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, poli(alcoholes vinílicos), acetato de polivinilo hidrolizado y no hidrolizado, copolímeros de ácido maleico con hidrocarburos insaturados y también productos de polimerización mezclados de los polímeros mencionados. Otras sustancias adecuadas son polietilenglicol (PM = 2000 – 20.000), copolímeros de óxido de etileno con óxido de propileno (PM > 3500), productos de condensación (productos de polimerización en bloque) de óxido de alqueno, especialmente óxido de propileno, copolímeros de vinilpirrolidona con acetato de vinilo, productos de adición de óxido de etileno-óxido de propileno con diaminas, especialmente etilendiamina, ácido poliestirensulfónico, ácido polietilensulfónico, copolímeros de ácido acrílico con estirenos sulfonados, goma arábiga, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, ftalato de hidroxipropilmetilcelulosa, maltodextrina, almidón, sacarosa, lactosa, azúcares hidratados modificados y posteriormente hidratados como los que pueden obtenerse con el nombre "Isomalt", azúcar de caña, ácido poliaspártico y tragacanto.

45 Entre estos polímeros orgánicos solubles en agua, se da especial preferencia a la carboximetilcelulosa, las poliacrilamidas, poli(alcoholes vinílicos), polivinilpirrolidonas, gelatinas, polivinilacetatos hidrolizados, copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, maltodextrinas, ácido poliaspártico y también poliacrilatos y polimetacrilatos.

50 Para usar como sales inorgánicas, se consideran los carbonatos, los hidrógenocarbonatos, los fosfatos, los polifosfatos, los sulfatos, los silicatos, los sulfitos, los boratos, los haluros y los pirofosfatos, preferiblemente en forma de sales de metal alcalino. Se da preferencia a las sales solubles en agua como, por ejemplo, cloruros de metal alcalino, fosfatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino, polifosfatos de metal alcalino y sulfatos de metal alcalino y sales solubles en agua usadas en formulaciones de agente de lavado y/o de aditivo para agente de lavado.

Los abrillantadores ópticos pueden seleccionarse de un amplio intervalo de tipos de sustancias químicas como, por ejemplo, ácidos 4,4'-bis-(triazinilamino)-estilbeno-2,2'-disulfónicos, ácidos 4,4'-bis-(triazol-2-il)estilbeno-2,2'-disulfónicos, 4,4'-(difeníl)-estilbenos, 4,4'-diestiril-bifenilos, 4-fenil-4'-benzoxazolil-estilbenos, estilbenil-naftotriazoles, 4-estiril-estilbenos, derivados de bis-(benzoxazol-2-ilo), derivados de bis-(benzimidazol-2-ilo), cumarinas, pirazolinas, naftalimidias, triazinil-pirenos, derivados de 2-estiril-benzoxazol o derivados de naftoxazol, derivados de benzimidazol-benzofurano o derivados de oxanilida. Estos abrillantadores ópticos son conocidos y comerciales. Se describen entre otros en WO 2006/024612.

Son especialmente preferidos los abrillantadores ópticos no iónicos o los abrillantadores ópticos aniónicos.

Los granulados preferiblemente tienen un tamaño de partículas promedio de < 500 µm. Se da mayor preferencia al tamaño de partículas de los granulados de 40 µm a 400 µm.

Una realización preferida de los granulados comprende

- a) de 2% a 75% en peso de, al menos, un compuesto de tipo ftalocianina de fórmula (1), según se ha definido anteriormente en la presente memoria, con respecto al peso total del granulado,
- b) de 10% a 95% en peso de, al menos, otro aditivo seleccionado del grupo que consiste en agentes dispersantes aniónicos o no iónicos; polímeros orgánicos solubles en agua; sal inorgánica; ácido orgánico de bajo peso molecular o una sal del mismo; agentes humectantes; desintegrantes como, por ejemplo, celulosa en polvo o fibrosa, celulosa microcristalina; cargas como, por ejemplo, dextrina; tintes o pigmentos insolubles en agua o solubles en agua; aceleradores de la disolución; abrillantadores ópticos; silicatos de aluminio; talco, caolín, TiO₂, SiO₂ trisilicato de magnesio, y
- c) de 0% a 15% en peso agua, con respecto al peso total del granulado.

Un granulado más preferido comprende

- a) de 2% a 75% en peso de, al menos, un compuesto de tipo ftalocianina de fórmula (1) según se ha definido anteriormente en la presente memoria, con respecto al peso total del granulado,
- b) de 10% a 95% en peso de, al menos, otro aditivo seleccionado del grupo que consiste en agentes dispersantes aniónicos o no iónicos; polímeros orgánicos solubles en agua; sal inorgánica; ácido orgánico de bajo peso molecular o una sal del mismo; agentes humectantes; disgregantes como, por ejemplo, celulosa en polvo o fibrosa, celulosa microcristalina; cargas como, por ejemplo, dextrina; tintes o pigmentos insolubles en agua o solubles en agua; aceleradores de la disolución; abrillantadores ópticos; silicatos de aluminio; talco, caolín, TiO₂, SiO₂ y trisilicato de magnesio, y
- c) de 0% a 15% en peso agua, con respecto al peso total del granulado.

Los compuestos de tipo ftalocianina de fórmula 1 pueden incorporarse en una composición tratante de tejidos mediante cualquier partícula conocida para introducir componentes de matizado o de tinte en composiciones tratantes de tejidos, por ejemplo, según se describe en WO2007/006357 o WO2007/039042.

El compuesto de fórmula 1 puede estar presente en una composición, especialmente una composición de matizado, según se ha descrito anteriormente, en forma líquida que comprende

- (a) 0,01%–95% en peso, preferiblemente 1%–80% en peso, más preferiblemente 5%–70% en peso de un compuesto de ftalocianina de fórmula (1), según se ha definido anteriormente en la presente memoria, con respecto al peso total de la formulación líquida,

(b) 5%–99,99% en peso, preferiblemente 20%–99% en peso, más preferiblemente 30%–95% en peso, con respecto al peso total de la formulación líquida de, al menos, un disolvente y

(c) 0%–10% en peso, preferiblemente 0%–5% en peso, más preferiblemente 0%–2% en peso, con respecto al peso total de la formulación líquida de, al menos, otro aditivo.

5 Como disolventes, se prefieren disolventes polares. Son especialmente preferidos los alcoholes C₁–C₄ o el agua.

Si se considera apropiado, la formulación líquida según la invención puede además comprender aditivos opcionales; son ejemplos conservantes o mezclas de conservantes como, por ejemplo, cloroacetamida, derivados de triazina, benzoisotiazolinas, 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, 2-octil-2H-isotiazol-3-ona, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol o solución de formaldehído acuoso; Silicatos de mg/Al o mezclas de silicatos de mg/Al como, por ejemplo, bentonita, montmorillonita, zeolitas o ácidos salicílicos muy dispersados; sustancias para mejorar el olor y agentes perfumantes o mezclas de los mismos; agentes antiespumantes o mezclas de los mismos; aditivos reforzantes de la detergencia o mezclas de los mismos; coloides protectores o mezclas de los mismos; estabilizantes o mezclas de los mismos; agentes secuestrantes y agentes anticongelantes o mezclas de los mismos como, por ejemplo, propilenglicol.

Una formulación líquida muy preferida comprende

15 (a) 0,01%–95% en peso, preferiblemente 1%–80% en peso, más preferiblemente 5%–70% en peso de un compuesto de tipo ftalocianina de fórmula (1) según se ha definido anteriormente en la presente memoria, con respecto al peso total de la formulación líquida,

(b) 5%–99,99% en peso, preferiblemente 20%–99% en peso, más preferiblemente 30%–95%, con respecto al peso total de la formulación líquida, de alcoholes C₁–C₄ o agua, y

20 (c) 0%–10%, preferiblemente 0%–5% en peso, más preferiblemente 0%–2% en peso, con respecto al peso total de la formulación líquida de, al menos, un aditivo seleccionado del grupo que consiste en conservantes; silicatos mg/Al; sustancias para mejorar el olor; agente perfumante; agentes antiespumantes; aditivos reforzantes de la detergencia; coloides protectores; estabilizantes; agentes secuestrantes y agentes anticongelantes.

25 La composición de matizado según la invención se usa para tratamientos de tejidos, especialmente en una formulación para lavado o en una formulación suavizante. Dicha formulación de lavado o formulación suavizante puede estar en forma sólida, líquida, de tipo gel o de tipo pasta, por ejemplo, en forma de una composición de agente de lavado líquida, no acuosa, que contiene no más de 5% en peso, preferiblemente de 0% a 1% en peso, de agua y con respecto a una suspensión de un aditivo reforzante de la detergencia en un tensioactivo no iónico, por ejemplo, según se describe en GB-A-2.158.454.

30 Las formulaciones de lavado también pueden estar en forma de polvos o polvos (súper)compactos, en forma de pastillas de una sola capa o multicapa, en forma de barras de agente de lavado, bloques de agente de lavado, hojas de agente de lavado, pastas de agente de lavado o geles de agente de lavado, o en forma de polvos, pastas, geles o líquidos usados en cápsulas o en bolsas (bolsitas).

35 Sin embargo, las composiciones de agente de lavado están preferiblemente en forma de formulaciones, polvos, comprimidos o gránulos no acuosos.

La presente invención, por tanto, se refiere a composiciones de matizado que comprenden formulaciones de agente de lavado que comprenden materiales adyuvantes tratantes de tejidos como, por ejemplo, A, B, C, D o F, detallados a continuación. Un ejemplo de una formulación de agente de lavado según la invención es una formulación de agente de lavado que comprende:

I) de 5% de 70% en peso A) de, al menos, un tensioactivo aniónico y/o B) al menos, un tensioactivo no iónico, con respecto al peso total de la formulación de agente de lavado,

II) de 0% a 60%, o de 1% a 10% o 15% en peso C) de, al menos, un aditivo reforzante de la detergencia, con respecto al peso total de la formulación de agente de lavado,

III) de 0% a 30% en peso D) de, al menos, un peróxido y, opcionalmente, al menos un activador y/o, al menos, un catalizador, con respecto al peso total de la formulación de agente de lavado, y

IV) de 0,000001% o incluso de 0,00002% a 5% en peso E) de compuesto de tipo ftalocianina de fórmula (1), opcionalmente en forma de un gránulo, según se ha definido anteriormente, pudiendo estar presente dicho granulado en la composición en cantidades

de 0,00002% en peso, o incluso de 0,0001% o 0,001% a 5% en peso, con respecto al peso total de la formulación de agente de lavado,

V) de 0% a 60% en peso F)

de, al menos, otro aditivo o sustancia auxiliar, con respecto al peso total de la formulación de agente de lavado, y

VI) de 0% a 5% en peso G)

agua, con respecto al peso total de la formulación de agente de lavado. (Reivindicación 13)

La suma del % en peso de los componentes I) – VI) en una formulación es siempre 100%. Los niveles típicos de compuesto de fórmula (1) pueden ser de 0,00001% o 0,0001% en peso a 5% en peso o 2% en peso de la composición de matizado.

5 El tensioactivo aniónico A) puede ser, por ejemplo, un tensioactivo de tipo sulfato, sulfonato o carboxilato o una mezcla de los mismos. Son sulfatos preferidos los que tienen de 12 a 22 átomos de carbono en el radical alquilo, opcionalmente en combinación con etoxisulfatos de alquilo en los que el radical alquilo tiene de 10 a 20 átomos de carbono.

10 Son sulfonatos preferidos, p. ej., alquilbencenosulfonatos que tienen de 9 a 15 átomos de carbono en el radical alquilo. El catión en el caso de tensioactivos aniónicos es, preferiblemente, un catión de metal alcalino, especialmente sodio.

15 El componente tensioactivo aniónico puede ser, p. ej., un alquilbencenosulfonato, un alquilsulfato, un alquiletersulfato, un olefinsulfonato, un alcanosulfonato, una sal de ácido graso, un alquilcarboxilato o alqueniletercarboxilato o una sal de ácido α -sulfograso o un éster del mismo. Son preferidos alquilbencenosulfonatos que tienen de 10 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, alquilsulfatos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, alquiletersulfatos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, y sales de ácidos grasos derivados de aceite de palma o sebo y que tienen de 8 a 22 átomos de carbono. El número molar promedio de óxido de etileno añadido al alquiletersulfato es, preferiblemente, de 1 a 22, preferiblemente de 1 a 10. Las sales son, preferiblemente, derivadas de metal alcalino como sodio y potasio, especialmente sodio. Son carboxilatos muy preferidos los sarcosinatos de metal alcalino de fórmula $R_{109}\text{-CO(R}_{110}\text{)CH}_2\text{COOM}_1$ en los que R_{109} es alquilo o alquenilo que tiene de 8-20 átomos de carbono en el radical alquilo o alquenilo, R_{110} es alquilo $C_1\text{-C}_4$ y M_1 es un metal alcalino, especialmente sodio.

20 El componente tensioactivo no iónico B) puede ser, p. ej., alcoholes etoxilados primarios o secundarios, especialmente los alcoholes alifáticos $C_8\text{-C}_{20}$ etoxilados con un promedio de 1 a 50 o incluso 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol y, más especialmente, los alcoholes alifáticos primarios y secundarios $C_{10}\text{-C}_{15}$ etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los tensioactivos no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglucósidos, monoéteres de glicerol, y polihidroxiamidas (glucamida).

25 La cantidad total de tensioactivo aniónico y tensioactivo no iónico es preferiblemente 5%-50% en peso, preferiblemente 5%-40% en peso y, más preferiblemente, 5%-30% en peso. En lo que respecta a estos tensioactivos, se prefiere que el límite sea 10% en peso.

30 El tensioactivo no iónico B) puede ser, por ejemplo, un producto de condensación de 3 a 8 moles de óxido de etileno con 1 mol de un alcohol primario que tiene de 9 a 15 átomos de carbono.

35 Como aditivo reforzante de la detergencia C) se consideran, por ejemplo, fosfatos de metal alcalino, especialmente tripolifosfatos, carbonatos o hidrógenocarbonatos, especialmente sus sales sódicas, silicatos, aluminosilicatos, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgánicos, aminoalquilenpoli(alquilenfosfonatos) o mezclas de estos compuestos.

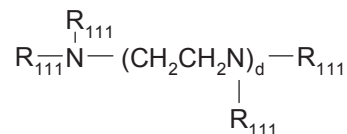
Son silicatos especialmente adecuados sales sódicas de silicatos laminares cristalinos de fórmula $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1} \cdot p\text{H}_2\text{O}$, en la que t es un número de 1,9 a 4 y p es un número de 0 a 20.

Entre los aluminosilicatos, se da preferencia a los comercializados con los nombres zeolith A, B, X y HS, y también a las mezclas que comprenden dos o más de dichos componentes. Se prefiere zeolith A.

40 Entre los policarboxilatos, se da preferencia a los polihidroxicarboxilatos, especialmente a los citratos y acrilatos y también a los copolímeros de los mismos con anhídrido maleico. Son ácidos policarboxílicos preferidos el ácido nitrilotriacético, el ácido etilendiaminotetraacético y el disuccinato de etilendiamina en forma racémica o en forma enantioméricamente pura (S,S).

45 Los fosfonatos o aminoalquilenpoli(alquilenfosfonatos) que son especialmente adecuados son sales de metal alcalino del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido nitrilotris(metilenfosfónico), ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico, ácido hexametilenediamin-N,N,N',N'-tetrakis-metanofosfónico y ácido

dietilentriaminopentametilenfosfónico, así como las sales de los mismos. Los polifosfonatos también preferidos tienen la siguiente fórmula



en donde

- 5 R_{111} es $CH_2PO_3H_2$ o una sal soluble en agua de los mismos y
d es un número entero de valor 0, 1, 2 ó 3

Son especialmente preferidos los polifosfonatos en donde b es un número entero de valor 1.

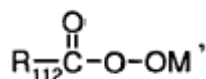
- 10 Los componentes peroxídicos adecuados D) incluyen, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos (como el percarbonato sódico o el perborato sódico) conocidos en la bibliografía y comercializados, que blanquean materiales textiles a temperaturas de lavado convencionales, por ejemplo, de 5 °C a 95 °C.

La cantidad de peróxido o de la sustancia formadora de peróxido es, preferiblemente, 0,5%-30% en peso, más preferiblemente 1%-20% en peso y, de forma especialmente preferible, 1%-15% en peso.

Sin embargo, también es posible que no haya presente peróxido o sustancia formadora de peróxido.

- 15 Como componente D) peroxídico se considera cualquier compuesto que sea capaz de proporcionar peróxido de hidrógeno en solución acuosa, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos conocidos en fuentes bibliográficas y comercializados que blanquean materiales textiles a temperaturas de lavado convencionales, por ejemplo, de 5 °C a 95 °C.

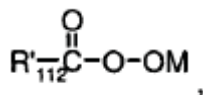
- 20 Los peróxidos orgánicos son, por ejemplo, monoperóxidos o poliperóxidos, peróxidos de urea, una combinación de un alcohol C_1-C_4 oxidasa y alcohol C_1-C_4 (como, por ejemplo, metanol oxidasa y etanol, según se describe en WO95/07972), alquilhidroxiperóxidos como, por ejemplo, hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo, monoperácidos orgánicos de fórmula



en donde

M significa hidrógeno o un catión,

- 25 R_{112} significa alquilo C_1-C_{18} no sustituido; alquilo C_1-C_{18} sustituido; arilo no sustituido; arilo sustituido; -alquilen(C_1-C_6)-arilo, en el que el grupo alquilen y/o grupo alquilo pueden estar sustituidos; y ftalimidoalquilen C_1-C_8 , en el que el grupo ftalimido y/o el grupo alquilen pueden estar sustituidos. Ácidos monoperoxiorgánicos y sus sales de fórmula



- 30 en donde

M significa hidrógeno o un metal alcalino, y

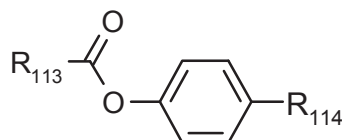
R'_{112} significa alquilo C_1-C_4 no sustituido; fenilo; alquilenfenilo $-C_1-C_2$ o ftalimidoalquilen C_1-C_8 .

Es especialmente preferido CH_3COOOH y sus sales de metal alcalino.

Es también especialmente preferido el ácido ϵ -ftalimidoperoxihexanoico y sus sales de metal alcalino.

- 35 En lugar del peroxiácido es también posible usar precursores de peroxiácidos orgánicos y H_2O_2 . Dichos precursores son el carboxiácido correspondiente o el anhídrido carboxílico correspondiente, o el cloruro de carbonilo correspondiente, o amidas, o ésteres, que pueden formar peroxiácidos mediante perhidrólisis. Dichas reacciones son habitualmente conocidas.

- 5 Los peroxiácidos pueden también generarse a partir de precursores como, por ejemplo, activadores del blanqueador, es decir, compuestos que, en condiciones de perihidrólisis, proporcionan ácidos perbenzocarboxílicos y/o peroxocarboxílicos no sustituidos o sustituidos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, especialmente de 2 a 4 átomos de carbono. Los activadores del blanqueador adecuados incluyen los activadores del blanqueador habituales, mencionados al comienzo, que llevan grupos O-acilo y/o N-acilo que tienen el número indicado de átomos de carbono y/o grupos benzoilo no sustituidos o sustituidos. Se da preferencia a alquilendiaminas poliaciladas, especialmente tetraacetiletilendiamina (TAED), glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicolurilo (TAGU), N,N-diacetil-N,N-dimetilurea (DDU), derivados de triazina acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), compuestos de fórmula:



- 10 en donde R₁₁₄ es un grupo sulfonato, un grupo ácido carboxílico o un grupo carboxilato, y en donde R₁₁₃ es alquilo (C₇-C₁₅) lineal o ramificado, especialmente activadores conocidos con los nombres SNOBS, SLOBS y DOBA, alcoholes polihidroxilados acilados, especialmente triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, y también sorbitol y manitol acetilados y derivados de azúcar acilados, especialmente
- 15 pentaacetilglucosa (PAG), poliactato de sacarosa (SUPA), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa, así como glucamina y gluconolactona acetiladas, opcionalmente N-alquiladas. También es posible usar las combinaciones de activadores del blanqueador convencionales descritos en la solicitud de patente alemana DE-A-44 43 177. Los compuestos de nitrilo que forman ácidos peroxiimídicos con peróxidos también se consideran como activadores del blanqueador.
- 20 Son también adecuados los diperoxiácidos, por ejemplo, el ácido 1,12-diperoxi-dodecanodioico (DPDA), el ácido 1,9-diperoxiazelaico, el ácido diperoxibrasílico; el ácido diperoxisebácico, el ácido diperoxiisofáltico, el ácido 2-decildiperoxibutano-1,4-diótico y el ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.
- Preferiblemente, sin embargo, se usan peróxidos inorgánicos, por ejemplo, persulfatos, perboratos, percarbonatos y/o persilicatos.
- 25 Son ejemplos de peróxidos inorgánicos adecuados el perborato sódico tetrahidratado o el percarbonato sódico monohidratado, los compuestos peroxiácidos inorgánicos como, por ejemplo, el monopersulfato potásico (MPS). Si se usan peroxiácidos orgánicos o inorgánicos como compuesto peroxigenado, la cantidad del mismo estará normalmente comprendida en el intervalo de aproximadamente 1%-10% en peso, preferiblemente de 2%-8% en peso.
- 30 Todos estos compuestos peroxídicos pueden utilizarse solos o junto con un precursor de blanqueador peroxiácido y/o un catalizador del blanqueador orgánico que no contenga un metal de transición. Generalmente, la composiciones de blanqueo de la invención puede formularse adecuadamente para contener de 2% a 35% en peso, preferiblemente de 5% a 25% en peso, del agente blanqueante peroxídico.
- 35 Los precursores de blanqueador peroxiácidos son conocidos y se describen ampliamente en fuentes bibliográficas como, por ejemplo, GB- 836.988; GB-864.798; GB-907.356; GB-1.003.310 y GB-1.519.351; DE- 3 337 921; EP-A-0185522; EP-A-0174132; EP-A-0120591; y US-1.246.339; US-3.332.882; US-4.128.494; US-4.412.934 y US-4.675.393. Son preferidos los catalizadores de tipo metal de transición descritos en WO 01/05925, siendo especialmente preferidos los complejos 1:1 Mn(III).
- 40 Otra clase útil de precursores de blanqueador peroxiácidos es la de los precursores peroxiácidos catiónicos, es decir, sustituidos con amonio cuaternario según se describe en US-4.751.015 y US-4.397.757, en EP-A0284292 y EP-A-331,229. Ejemplos de precursores de blanqueador peroxiácidos de esta clase son: cloruro de 2-(N,N,N-trimetilamonio)etilsodio-4-sulfonfenilcarbonato - (SPCC), cloruro de N-octil-N,N-dimetil-N10-carbofenoxidecilamonio - (ODC), carboxilato de 3-(N,N,N-trimetilamonio)propilsodio-4-sulfofenilo y sulfonato de N,N,N-trimetilamoniotolulioxibencenosulfonato.
- 45 Otra clase especial de precursores del blanqueador se forma a partir de los nitrilos catiónicos según se describe en EP-A-303.520, WO 96/40661 y en las memorias descriptivas de EP-458396, EP-790244 y EP-464880.
- Cualquiera de estos precursores de blanqueador peroxiácidos puede usarse en la presente invención, aunque algunos pueden ser más preferidos que otros.

De las clases anteriores de precursores del blanqueador, las clases preferidas son los ésteres, incluyendo acilfenolsulfonatos y acilalquilfenolsulfonatos; las acilamidas; y los precursores de peroxiácidos sustituidos con amonio cuaternario, incluidos los nitrilos catiónicos.

Son ejemplos de dichos precursores o activadores de blanqueador peroxiácidos preferidos el sulfonato de sodio-4-benzoiloxibenceno (SBOBS); la N,N,N'-tetraacetiletildiamina (TAED); el benceno-4-sulfonato de sodio-1-metil-2-benzoiloxi; el benzoato de sodio-4-metil-3-benzoiloxi; SPCC; el sulfonato de trimetilamonio-toluiloxibenceno; el sulfonato de nonanoiloxibenceno (SNOBS); el sulfonato de sodio-3,5,5-trimetil-hexanoil-oxibenceno (STHOBS); y los nitrilos catiónicos sustituidos.

Los precursores pueden usarse en una cantidad de hasta 12%, preferiblemente de 1%-10% en peso de la composición.

Se entenderá que también pueden usarse mezclas de peróxidos inorgánicos y/o orgánicos. Los peróxidos pueden usarse en una variedad de formas cristalinas y tienen diferentes contenidos en agua, y pueden también usarse con otros compuestos inorgánicos u orgánicos para mejorar su estabilidad durante el almacenamiento.

Los peróxidos se añaden al agente preferiblemente mezclando los componentes, por ejemplo, usando un sistema de medición mediante tornillo y/o un mezclador de lecho fluidizado.

Opcionalmente, con un peróxido inorgánico y/o orgánico y precursores opcionales, pueden usarse reforzadores del blanqueador como, por ejemplo, reforzadores del blanqueador según se describe en EP-728181 o EP-728182 o como, por ejemplo, sales internas seleccionadas del grupo de 2-[3-[(2-hexildodecil)oxi]-2-(sulfooxi)propil]-3,4-dihidroisoquinolinio; 3,4-dihidro-2-[3-[(2-pentilundecil)oxi]-2-(sulfooxi)propil]isoquinolinio; 2-[3-[(2-butildecil)oxi]-2-(sulfooxi)propil]-3,4-dihidroisoquinolinio; 3,4-dihidro-2-[3-(octadeciloxi)-2-(sulfooxi)propil]isoquinolinio, sal interna; 2-[3-(hexadeciloxi)-2-(sulfooxi)propil]-3,4-dihidroisoquinolinio; 3,4-dihidro-2-[2-(sulfooxi)-3-(tetradeciloxi)propil]isoquinolinio; 2-[3-(dodeciloxi)-2-(sulfooxi)propil]-3,4-dihidroisoquinolinio; 2-[3-[(3-hexildecil)oxi]-2-(sulfooxi)propil]-3,4-dihidroisoquinolinio; 3,4-dihidro-2-[3-[(2-pentilnonil)oxi]-2-(sulfooxi)propil]isoquinolinio; 3,4-dihidro-2-[3-[(2-propilheptil)oxi]-2-(sulfooxi)propil]isoquinolinio; 2-[3-[(2-butiloxil)oxi]-2-(sulfooxi)propil]-3,4-dihidroisoquinolinio; 2-[3-(deciloxi)-2-(sulfooxi)propil]-3,4-dihidroisoquinolinio, sal interna; 3,4-dihidro-2-[3-(octiloxi)-2-(sulfooxi)propil]isoquinolinio; y/o 2-[3-[(2-etilhexil)oxi]-2-(sulfooxi)propil]-3,4-dihidroisoquinolinio.

Los agentes pueden comprender, además de la combinación según la invención, uno o más abrillantadores ópticos, por ejemplo, de la clase del ácido bis-triazinilamino-estilbendisulfónico, ácido bis-triazolil-estilbenodisulfónico, bis-estiril-bifenilo o bis-benzofuranilbifenilo, un derivado de bis-benzoxalilo, derivado de bis-benzimidazolilo o derivado de cumarina o un derivado de pirazolina.

Los detergentes usados contendrán habitualmente uno o más aditivos o sustancias auxiliares como, por ejemplo, suspensores de la suciedad, por ejemplo, carboximetilcelulosa sódica; sales para ajustar el pH, por ejemplo, silicatos de metal alcalino o metal alcalinotérreo; reguladores de la espuma, por ejemplo, jabón; sales para ajustar el secado por pulverización y las propiedades de granulación, por ejemplo, sulfato sódico; perfumes; y también, si es apropiado, agentes antiestáticos y agentes suavizantes; como, por ejemplo, arcillas tipo esmectita; agentes fotoblanqueadores; pigmentos; y/o agentes de matizado. Estos constituyentes, preferiblemente, deberían, por supuesto, ser estables ante cualquier sistema blanqueador empleado. Dichos aditivos o sustancias auxiliares pueden estar presentes en una cantidad de, por ejemplo, 0,1% a 20% en peso, preferiblemente de 0,5% a 10% en peso, especialmente de 0,5% a 5% en peso, con respecto al peso total del detergente. Otros aditivos o sustancias auxiliares adecuadas son los aditivos enumerados anteriormente para los granulados que comprenden los compuestos de tipo ftalocianina de fórmula (1).

Además, el detergente puede, opcionalmente, contener enzimas. Las enzimas pueden añadirse a los detergentes para la eliminación de manchas. Las enzimas habitualmente mejoran la eficacia sobre las manchas que son de tipo proteico o de almidón como, por ejemplo, las causadas por sangre, leche, hierba o zumos de fruta. Las enzimas preferidas son celulasas, proteasas, amilasas y lipasas. Las enzimas preferidas son celulasas y proteasa, especialmente proteasas. Las celulasas son enzimas que actúan sobre la celulosa y sus derivados y los hidrolizan transformándolos en glucosa, celobiosa, celooligosacárido. Las celulasas eliminan la suciedad y tienen el efecto de mitigar el tacto áspero. Ejemplos de enzimas para usar incluyen, aunque sin limitarse de forma alguna a ello, las siguientes:

proteasas según US-B-6.242.405, columna 14, líneas 21 a 32;

lipasas según US-B-6.242.405, columna 14, líneas 33 a 46 y según WO 0060063;

amilasas según US-B-6.242.405, columna 14, líneas 47 a 56; y

celulasas según US-B-6.242.405, columna 14, líneas 57 a 64.

Proteasas para detergente comerciales como, por ejemplo, Alcalase®, Esperase®, Everlase®, Savinase®, Kannase® y Durazym®, son comercializadas, p. ej., por NOVOZYMES A/S.

Amilasas para detergente comerciales como, por ejemplo, Termamyl®, Duramyl®, Stainzyme®, Natalase®, Ban® y Fungamyl®, son comercializadas, p. ej., por NOVOZYMES A/S.

Celulasas para detergentes comerciales como, por ejemplo, Celluzyme®, Carezyme® y Endolase®, son comercializadas, p. ej., por NOVOZYMES A/S.

- 5 Lipasas para detergentes comerciales como, por ejemplo, Lipolase®, Lipolase Ultra® y Lipoprime®, son comercializadas, p. ej., por NOVOZYMES A/S.

Mananasas adecuadas como, por ejemplo, Mannanaway®, son comercializadas por NOVOZYMES A/S.

- 10 Las enzimas pueden opcionalmente estar presentes en el detergente. Cuando se usan, las enzimas están habitualmente presentes en una cantidad de 0,01%-5% en peso, preferiblemente 0,05%-5% en peso y, más preferiblemente, 0,1%-4% en peso, con respecto al peso total del detergente.

- 15 Otros aditivos preferidos para los agentes según la invención son agentes fijadores de tinte y/o polímeros que, durante el lavado de tejidos, evitan la aparición de manchas causadas por los tintes en la solución de lavado que han sido liberados de los tejidos en las condiciones de lavado. Dichos polímeros son, preferiblemente, polivinilpirrolidonas, polivinilimidazol-N-óxidos o polivinilpiridina-N-óxidos que pueden haber sido modificados por la incorporación de sustituyentes aniónicos o catiónicos, especialmente los que tienen un peso molecular en el intervalo de 5000 a 60.000, más especialmente de 5000 a 50.000. Dichos polímeros se usan habitualmente en una cantidad de 0,01% a 5%, preferiblemente de 0,05% a 5% en peso, especialmente de 0,1% a 2% en peso, con respecto al peso total del detergente. Los polímeros preferidos son los citados en WO-A-02/02865 (véase, especialmente, la página 1, último párrafo y la página 2, primer párrafo).

- 20 Los granulados se preparan según métodos conocidos. Cualquier método conocido es adecuado para producir gránulos que comprenden la mezcla de la invención. Son adecuados los métodos continuos o discontinuos. Son preferidos los métodos continuos como, por ejemplo, secado por pulverización o procesos de granulación en lecho fluidizado.

- 25 Son especialmente adecuados los procesos de secado por pulverización en los que la solución del ingrediente activo se introduce mediante pulverizado en una cámara con aire caliente en circulación. La atomización de la solución se lleva a cabo usando boquillas sencillas o binarias o se ocasiona por el giro del disco que rota a gran velocidad. Para aumentar el tamaño de partículas, el proceso de secado por pulverización puede combinarse con aglomeración adicional de las partículas líquidas con núcleos sólidos en un lecho fluidizado que forma una parte integral de la cámara (lo que se conoce como pulverizado fluidizado). Las partículas finas (< 100 µm) obtenidas mediante un proceso de secado por pulverización convencional pueden, si es necesario, después de ser separadas del flujo de gas residual, alimentarse como núcleos, sin ser tratadas posteriormente, directamente en el cono de pulverización del atomizador del secador por pulverización, para el propósito de aglomeración con las gotículas líquidas del ingrediente activo. Durante la etapa de granulación, el agua puede eliminarse rápidamente de las soluciones que comprenden compuesto de tipo ftalocianina y, cuando sea apropiado, aditivos adicionales, y se prevé expresamente que se produzca la aglomeración de las gotículas que se forman en el cono de pulverización, es decir, la aglomeración de gotículas con partículas sólidas. Se da preferencia al uso de procesos de aglomeración para producir el granulado según la invención porque dichos procesos habitualmente proporcionan un peso volumétrico mayor, de modo que el granulado tiene una mayor compatibilidad con las formulaciones del agente de lavado.

- 40 La cantidad de compuestos de tipo (PC)-L-tinte descritos anteriormente en la presente memoria en el granulado es, por ejemplo, de 0,0001% a 20% en peso, preferiblemente de 0,01% a 0,5% en peso y, muy especialmente, de 0,05% a 0,3% en peso.

La formulación del agente de lavado según la invención puede prepararse de un modo generalmente conocido.

- 45 Una composición de matizado o formulación en polvo puede prepararse mediante técnicas convencionales que comprenden secado por pulverización, aglomeración y/o extrusión y esferonización de algunos componentes en la formulación, seguido de adición en seco de otros componentes en forma de partículas y/o con pulverizado de otros componentes líquidos. En un ejemplo adecuado, se prepara primero un polvo inicial secando por pulverización una suspensión acuosa que comprende todos los componentes anteriormente mencionados de A a C, opcionalmente también con componentes D) y/o E) y, a continuación, añadiendo los componentes secos D) y E) y mezclándolos entre sí. D) y/o E) pueden excluirse de esta etapa. Es también posible comenzar partiendo de una suspensión acuosa que, aunque comprenda los componentes A) y C), no comprenda el componente B) o comprenda solo una parte del componente B). La suspensión acuosa se seca por pulverización; el componente E), si no está ya incorporado en el polvo secado por pulverización, o si se requieren niveles mayores, se mezcla con el componente B) y se añade; y posteriormente el componente D) se mezcla en seco. Los componentes se mezclan preferiblemente entre sí en cantidades tales que se obtenga una composición de agente de lavado compacta en forma granulada con un peso específico de, al menos, 500 g/l.
- 55

En otra realización preferida, la producción de la composición del agente de lavado se lleva a cabo en tres etapas. En la primera etapa, se prepara una mezcla de tensioactivo aniónico (y, si es apropiado, una pequeña cantidad de tensioactivo no iónico) y aditivo reforzante de la detergencia. En la segunda etapa, esa mezcla se pulveriza con la mayor parte del tensioactivo no iónico y después, en la tercera etapa, se añade peróxido y, si se considera apropiado, catalizador y el granulado según la invención. Ese método se lleva a cabo habitualmente en un lecho fluidizado. En otra realización preferida, las etapas individuales no se llevan a cabo completamente por separado, de modo que hay un cierto grado de solapamiento entre ellas. Dicho método se lleva a cabo habitualmente en un extrusor, para obtener granulados en forma de "megaperlas". Las ftalocianinas de fórmula 1 pueden incorporarse en las megaperlas o gránulos producidos en el lecho fluidizado, o pueden incorporarse mediante los gránulos añadidos en seco.

De forma alternativa, los granulados según la invención pueden, para el propósito de mezcla con un agente de lavado en una etapa posterior al dosificado, mezclarse con otros componentes de agente de lavado como, por ejemplo, fosfatos, zeolitas, abrillantadores o enzimas.

Una mezcla de esa clase de dosificación en etapas posteriores de los granulados se distingue por una distribución homogénea de los granulados según la invención en la mezcla y puede consistir en, por ejemplo, de 5% a 50% de granulados y de 95% a 50% de tripolifosfato sódico. Cuando así se desee, el aspecto oscuro del granulado en la composición del agente de lavado puede eliminarse, por ejemplo, incrustando los gránulos en gotículas de una sustancia fusible blanquecina ("cera soluble en agua") o, preferiblemente, encapsulando los gránulos en un producto de fusión que consiste en, por ejemplo, una cera soluble en agua, según se describe en EP-B-0 323 407 B1, un sólido blanco (p. ej., dióxido de titanio) añadido al producto de fusión para reforzar el efecto de enmascaramiento de la cápsula.

El detergente puede también formularse como un líquido acuoso que comprende 5%-50%, preferiblemente 10%-35% en peso de agua, o como un detergente líquido no acuoso que contiene no más de 5%, preferiblemente 0%-1% en peso de agua. Las composiciones detergentes líquidas no acuosas pueden contener como vehículos otros disolventes. Resultan adecuados los alcoholes primarios o secundarios de bajo peso molecular como, por ejemplo, el metanol, el etanol, el propanol o el isopropanol. Se prefieren alcoholes monohidroxilados para solubilizar el agente tensioactivo, pero también pueden usarse polioles tales como los que contienen de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono y de 2 a aproximadamente 6 grupos hidroxilo (por ejemplo, 1,3-propanodiol, etilenglicol, glicerol y 1,2-propanodiol). Las composiciones pueden contener de 5% en peso a 90% en peso, de forma típica de 10% en peso a 50% en peso de dichos vehículos. Los detergentes pueden también estar presentes como la forma conocida como "dosis líquida unitaria".

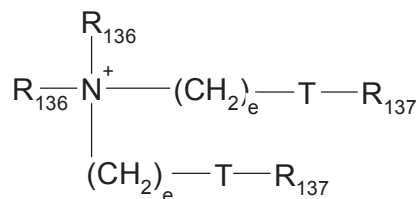
Otra realización de la presente invención es una formulación de suavizante de tejidos que comprende una composición de matizado según se describe anteriormente, en la que el material adyuvante para el tratamiento de tejidos comprende, al menos, un suavizante de tejidos. (Reivindicación 15).

Los suavizantes de tejidos, especialmente los suavizante de tejidos de tipo hidrocarburo, adecuados para su uso en la presente invención, se seleccionan de las siguientes clases de compuestos:

(i) Sales de amonio cuaternario catiónicas. El contraión de dichas sales de amonio cuaternario catiónicas puede ser un haluro como, por ejemplo, cloruro o bromuro, sulfato de metilo, u otros iones bien conocidos en fuentes bibliográficas. Preferiblemente, el contraión es sulfato de metilo o cualquier sulfato de alquilo o cualquier haluro, siendo sulfato de metilo el más preferido para los artículos para añadir a la secadora de la invención.

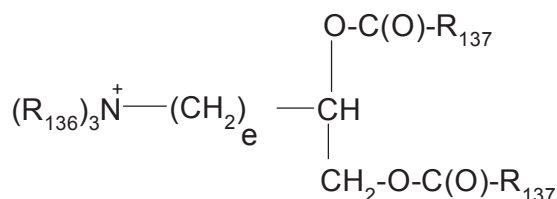
Ejemplos de sales de amonio cuaternario catiónicas incluyen, aunque no de forma limitativa:

(1) Sales de amonio cuaternario acíclicas que tienen al menos dos cadenas alquilo o alqueno de C_8 a C_{30} , preferiblemente de C_{12} a C_{22} como, por ejemplo: metilsulfato de disebodimetilamonio, metilsulfato de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio, metilcloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio, metilsulfato de diestearildimetilamonio, metilsulfato de dicocodimetilamonio y similares. Es especialmente preferido que el compuesto suavizante de tejidos sea un material de tipo amonio cuaternario insoluble en agua que comprenda un compuesto con dos grupos alquilo o alqueno C_{12} a C_{18} conectados a la molécula a través de, al menos, un enlace éster. Es más preferido que el material de tipo amonio cuaternario tenga presente dos enlaces éster. Un material de tipo amonio cuaternario con unión de tipo éster preferido para usar en la invención puede representarse mediante la fórmula:



en la que cada grupo R_{136} se selecciona, independientemente entre sí, de grupos alquilo C_1 a C_4 , hidroxialquilo o alquenoilo C_2 a C_4 ; T es $-O-C(O)-$ o $-C(O)-O-$, y en la que cada grupo R_{137} se selecciona, independientemente entre sí, de grupos alquilo o alquenoilo C_8 a C_{28} ; y e es un número entero de 0 a 5.

- 5 Un segundo tipo de material de amonio cuaternario preferido puede estar representado por la fórmula:



en donde R_{136} , e y R_{137} son según se ha definido anteriormente.

- (2) Sales de amonio cuaternario cíclicas del tipo imidazolinio como, por ejemplo, metilsulfato de di(sebo hidrogenado)dimetilimidazolinio, metilsulfato de 1-etileno-bis(2-sebo-1-metil)imidazolinio y similares;
- 10 (3) Sales de amonio cuaternario de tipo diamido como, por ejemplo: metilsulfato de metil-bis(sebo hidrogenado amidoetil)-2-hidroxetilamonio, metilsulfato de metilbi(seboamidoetil)-2-hidroxipropilamonio y similares;
- (4) Sales de amonio cuaternario biodegradables como, por ejemplo, metilsulfato de N,N-di(seboil-oxi-etil)-N,N-dimetilamonio y metilsulfato de N,N-di(seboil-oxi-propil)-N,N-dimetilamonio. Las sales de amonio
- 15 cuaternarias biodegradables se describen, por ejemplo, en US- 4.137.180, US-4.767.547 y US-4.789.491 incorporadas como referencia en la presente memoria.
- Las sales de amonio cuaternario biodegradables incluyen los compuestos de tipo diéster catiónicos biodegradables, según se describe en US- 4.137.180, incorporada como referencia en la presente memoria.
- (ii) Aminas grasas terciarias que tienen, al menos, uno y, preferiblemente, dos cadenas alquilo de C_8 a C_{30} , preferiblemente de C_{12} a C_{22} . Los ejemplos incluyen sebo-di-metilamina hidrogenada y aminas cíclicas
- 20 hidrogenadas como, por ejemplo, 1-(sebo hidrogenado)amidoetil-2-(sebo hidrogenado)imidazolina. Aminas cíclicas que pueden emplearse para las composiciones de la presente invención, se describen en US- 4.806.255, incorporada como referencia en la presente memoria.
- (iii) Ácidos carboxílicos que tienen de 8 a 30 átomos de carbono y un grupo carboxílico por
- 25 molécula. La parte alquilo tiene de 8 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 22. La parte alquilo puede ser lineal o ramificada, saturada o insaturada, siendo preferido alquilo saturado lineal. El ácido esteárico es un ácido graso preferido para usar en la composición de la presente invención. Son ejemplos de estos ácidos carboxílicos los grados comerciales de ácido esteárico y ácido palmítico, y mezclas de los mismos, que pueden contener pequeñas cantidades de otros ácidos.
- (iv) Ésteres de alcohol polihidroxilados como, por ejemplo, ésteres de sorbitán o estearato de
- 30 glicerol. Ésteres de sorbitán que son los productos de condensación de sorbitol o iso-sorbitol con ácidos grasos como, por ejemplo, ácido esteárico. Los ésteres de sorbitán preferidos son de tipo monoalquilo. Un ejemplo habitual de éster de sorbitán es SPAN® 60 (ICI), que es una mezcla de estearatos de sorbitán y de isosórbida.
- (v) Alcoholes grasos, alcoholes grasos etoxilados, alquilfenoles, alquilfenoles etoxilados,
- 35 aminas grasas etoxiladas, monoglicéridos etoxilados y diglicéridos etoxilados.
- (vi) Aceites minerales, y polioles como, por ejemplo, polietilenglicol.

Estos suavizantes se describen de forma más descriptiva en US- 4.134.838, cuya descripción se ha incorporado como referencia en la presente memoria. Los suavizantes de tejidos preferidos para su uso en la presente

invención son sales de amonio cuaternario. También pueden usarse mezclas de los suavizantes de tejidos anteriormente mencionados.

La formulación de suavizante de tejidos según esta invención comprende aproximadamente 0,001%–5% en peso, preferiblemente 0,001%–3% en peso, de la formulación líquida descrita anteriormente, con respecto al peso total de la formulación de suavizante de tejidos. Por lo tanto, las composiciones de matizado, especialmente las composiciones suavizantes de tejidos, contienen de forma típica de 0,0001% o 0,001% a 30%, o 20%, o 10%, o 5% en peso de compuesto de tipo ftalocianina de fórmula (1).

La formulación de suavizante de tejidos empleada en la presente invención preferiblemente contiene aproximadamente de 0,1% a aproximadamente 95% en peso, con respecto al peso total de la composición suavizante de tejidos, de la formulación suavizante de tejidos. Se prefiere una cantidad de 0,5% a 50% en peso, especialmente una cantidad de 2% a 50% en peso y, con máxima preferencia, una cantidad de 2% a 30% en peso.

La composición suavizante de tejidos puede también comprender aditivos que son habituales para composiciones suavizantes de tejidos comerciales estándar, por ejemplo, alcoholes como, por ejemplo, etanol, n-propanol, i-propanol, alcoholes polihidroxilados, por ejemplo, glicerol y propilenglicol; tensioactivos anfóteros y tensioactivos no iónicos, por ejemplo, derivados carboxílicos de imidazol, ácidos grasos oxietilados, aceite de ricino hidrogenado y etoxilado, alquilpoliglucósidos, por ejemplo, decilpoliglucosa y dodecilpoliglucosa, alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos, ácidos grasos, glicéridos de ácidos grasos etoxilados o glicéridos parciales de ácidos grasos; también sales inorgánicas u orgánicas, por ejemplo, sales de potasio, sodio o magnesio solubles en agua, disolventes no acuosos, tamponadores del pH, perfumes, tintes, agentes hidrotropicos, antiespumante, inhibidores de redeposición, enzimas, abrillantadores ópticos, agentes antiencogimiento, quitamanchas, germicidas, fungicidas, agentes fijadores del colorante o agentes inhibidores de la transferencia de colorantes (según se describe en WO-A-02/02865), antioxidantes, inhibidores de la corrosión, agente de recuperación frente a las arrugas o agente de reducción de la formación de manchas en húmedo como, por ejemplo, poliorganosiloxanos. Los dos últimos aditivos se describen en WO0125385.

Dichos aditivos se usan preferiblemente en una cantidad de 0% a 30% en peso, con respecto al peso total de la composición suavizante de tejidos. Es preferida una cantidad de 0% a 20% en peso, especialmente una cantidad de 0% a 10% en peso y, con máxima preferencia, una cantidad de 0% a 5% en peso, con respecto al peso total de la composición suavizante de tejidos.

Las composiciones suavizantes de tejidos están, preferiblemente, en forma acuosa líquida. Las composiciones de suavizante de tejidos preferiblemente contienen un contenido en agua de 25% a 90% en peso, con respecto al peso total de la composición. Más preferiblemente, el contenido en agua es de 50% a 90% en peso, especialmente de 60% a 90% en peso.

Las composiciones de suavizante de tejidos preferiblemente tienen un valor de pH de 2,0 a 9,0, especialmente de 2,0 a 5,0.

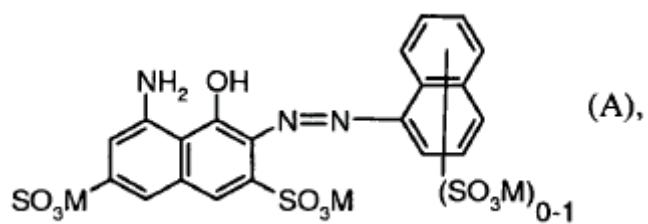
Las composiciones de suavizante de tejidos pueden, por ejemplo, prepararse del siguiente modo:

En primer lugar, se prepara una formulación acuosa del polímero catiónico según se ha descrito anteriormente. La composición de suavizante de tejidos según la invención se prepara habitualmente, pero no exclusivamente, agitando primero la sustancia activa, es decir, el componente suavizante de tejidos hidrocarbonado, en estado fundido en agua y después, si se requiere, añadiendo otros aditivos deseados y, finalmente, añadiendo la formulación de polímero catiónico. La composición suavizante de tejidos puede, por ejemplo, prepararse también mezclando un suavizante de tejidos previamente formulado con el polímero catiónico.

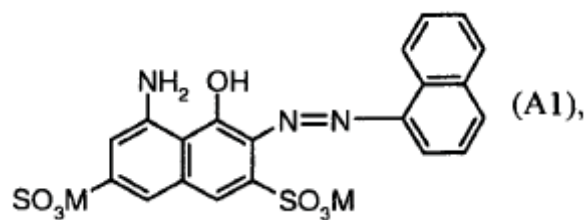
Estas composiciones de suavizante de tejidos se preparan tradicionalmente como dispersiones que contienen, por ejemplo, hasta 30% de material activo en agua. Habitualmente tienen un aspecto turbio. Sin embargo, las formulaciones alternativas que habitualmente contienen sustancias activas a niveles de 5% a 40% en peso junto con disolventes pueden prepararse como microemulsiones que tienen un aspecto claro (en cuanto a los disolventes y las formulaciones, véase, por ejemplo, US-A-5.543.067 y WO-A-98/17757).

Otro aspecto de la invención es el uso de una composición, según se describe anteriormente para el matizado de materiales textiles.

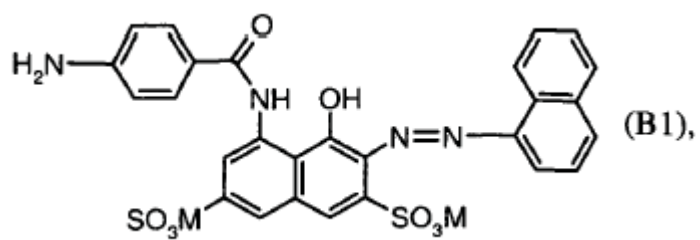
Otros aspectos adicionales de la invención son composiciones que comprenden un compuesto de fórmula (A)



un compuesto de fórmula (A1)

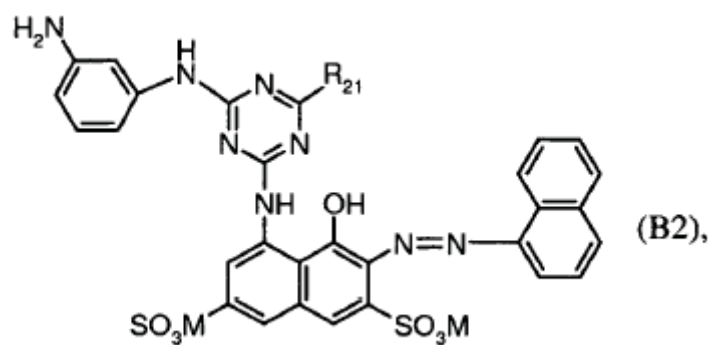


un compuesto de fórmula (B1)

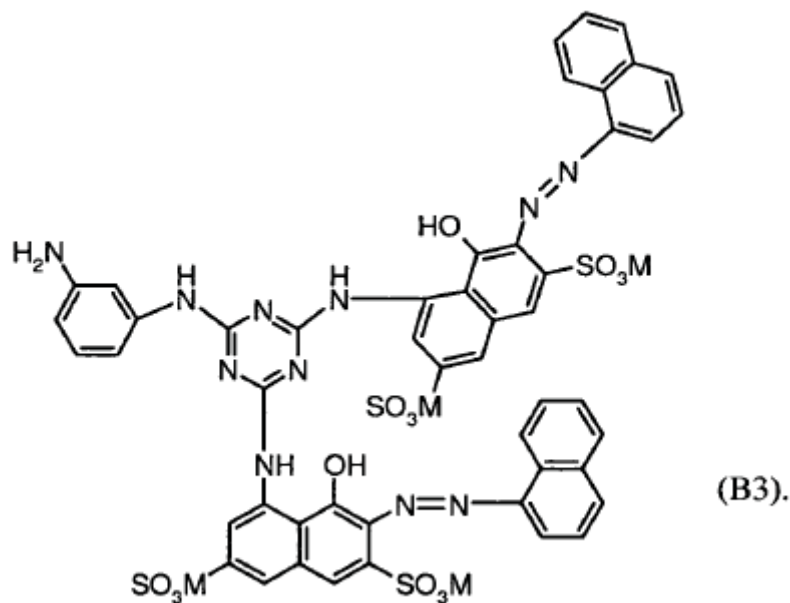


5

un compuesto de formula (B2)



y/o un compuesto de fórmula (B3)



en el que M es H o Na; y un adyuvante para el tratamiento de tejidos. Por lo tanto, los compuestos pueden estar en forma de los ácidos libres o sus sales sódicas correspondientes. Cuando se disuelven en agua, el grado de disociación de los ácidos libres depende del valor de pH de la solución.

- 5 Todas las definiciones y preferencias descritas para los compuestos se aplican también para los otros aspectos de la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Procedimientos generales

- 10 La mezcla de ácido sulfónico ftalocianina de cinc con, al menos, un grupo cloruro de sulfonilo se prepara partiendo de ftalocianina de cinc no sustituida. La primera posibilidad es sulfonar ftalocianina de cinc no sustituida. El grado de sulfonación puede ajustarse mediante el tiempo de sulfonación y mediante la temperatura de sulfonación adecuada. Normalmente, se aísla la sal sódica del ácido sulfónico de ftalocianina de cinc correspondiente. El derivado de ácido sulfónico de ftalocianina de cinc se activa convirtiéndolo en un derivado de tipo cloruro de sulfonilo de ftalocianina de cinc.
- 15 La síntesis de una mezcla de ácido sulfónico de ftalocianina de cinc es también posible mediante activación directa de mezclas de ácido sulfónico de ftalocianina de cinc sólidas desecadas preparadas según procedimientos descritos en fuentes bibliográficas.

1) a) Síntesis de una mezcla de ácido sulfónico de ftalocianina de cinc con, al menos, un cloruro de sulfonilo activo partiendo de ftalocianina de cinc

- 20 Una mezcla de 16,55 ml (31,4 g) de ácido sulfúrico fumante (20% de SO₃ libre) y 12,8 ml (24,8 g) de ácido sulfúrico fumante (65% de SO₃ libre) se agita a 20 °C. A esta solución, se añaden 12,5 g (0,0195 mol) de ftalocianina de cinc (90% de sustancia activa) en el transcurso de 5 -10 minutos. La mezcla de reacción se calienta a 75 °C y se mantiene a 30 minutos a esa temperatura. A continuación, se vierte la mezcla de reacción en el transcurso de 10 minutos a 330 g de una mezcla de hielo y agua. Con hidróxido sódico (32% g/g) se ajusta el pH a 7 manteniéndose la temperatura de la solución por debajo de 25 °C. El ácido sulfónico de ftalocianina de cinc bruto se desala mediante diálisis y se deseca mediante congelación. Rendimiento: 13 g. Se suspende 1,5 g de esta mezcla en seco en 14,94 g (0,128 moles) de ácido clorosulfúrico. La mezcla de reacción se calienta a 87 °C y se mantiene durante 30 minutos. En el transcurso de 45 minutos, se añade gota a gota 1,05 ml (1,72 g, 0,014 moles) de cloruro de tionilo. La mezcla de reacción se mantiene a 87 °C durante dos horas más. A continuación, se deja enfriar la solución a 30 °C y se vierte en el transcurso de 10 minutos a 25 g de una mezcla de hielo y agua. La temperatura de la solución se mantiene entre 0 °C – 5 °C mediante posterior adición de hielo. El precipitado que se forma se retira mediante filtración y se lava con solución de cloruro sódico (3%).
- 25
- 30

Se obtiene una mezcla de isómeros de ftalocianina de cinc bisulfonados y trisulfonados (DS = 2 – 3). Por lo tanto, la materia prima es principalmente una mezcla de diferentes derivados de ácido bis-sulfónico-cloruro de monosulfonilo de ftalocianina de cinc/ácido monosulfónico-cloruro de monosulfonilo (1 grupo SO₂Cl activo) de

ftalocianina de cinc y ácido monosulfónico-cloruro de bis-sulfonilo de ftalocianina de cinc/cloruro de bis-sulfonilo (2 SO₂Cl activo) de ftalocianina de cinc.

La sulfonación de la ftalocianina de cinc puede también realizarse con ácido clorosulfúrico.

1b) Síntesis de una mezcla de ácido sulfónico de ftalocianina de cinc con, al menos, un cloruro de sulfonilo activo

- 5 La sal sódica del ácido tetrasulfónico de ftalocianina de cinc es una mezcla de diferentes isómeros con un grado de sulfonación promedio de aproximadamente 3,6 – 3,8. Puede obtenerse mediante un procedimiento de sulfonación de la ftalocianina de cinc no sustituida según procedimientos conocidos. Los principales componentes son diversos isómeros de ftalocianinas de cinc tetrasulfonadas o trisulfonadas. Antes de la reacción, el material debe secarse por liofilización o secado por pulverización. La sal sódica del ácido tetrasulfónico de ftalocianina de cinc (3,6 mmol) se añade lentamente
10 bajo agitación del ácido clorosulfúrico (117,4 mmol) a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se calienta a 85 °C - 90 °C durante 30 minutos y se agita durante 1,5 horas. Durante 90 minutos a esta temperatura se añade gota a gota cloruro de tionilo (28,6 mmol). Se continúa la agitación durante otras 2 horas a 87 °C. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se añade a un exceso de hielo. El precipitado verde formado se retira mediante filtración y se lava con cloruro sódico acuoso (3%). El intermedio verde se usa directamente para la siguiente etapa de reacción. La materia
15 prima es principalmente una mezcla de derivados de tris(ácido sulfónico)-cloruro de monosulfonilo de ftalocianina de cinc/bis(ácido sulfónico)-cloruro de monosulfonilo (1 grupo SO₂Cl activo) de ftalocianina de cinc y bis(ácido sulfónico)-cloruro de bis-sulfonilo de ftalocianina de cinc/ácido monosulfónico-cloruro de bis-sulfonilo (2 SO₂Cl activos) de ftalocianina de cinc.

2) Síntesis de un conjugado de tinte de ftalocianina de cinc

- 20 El cloruro de sulfonilo de ftalocianina de cinc húmedo bruto preparado a partir de 0,0195 moles de ftalocianina de cinc en 1a) se disuelve en agua muy fría y se añade una solución acuosa (0,0195 moles) del tinte correspondiente en el transcurso de 5 minutos. La mezcla de reacción se ajusta a pH 7 con hidróxido sódico (32%). La mezcla de reacción se calienta a 50 °C y se agita durante 2 horas, se enfría posteriormente a 25 °C y se agita durante otras ocho horas. Durante el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se mantiene automáticamente a pH 7 con
25 hidróxido sódico (32%). Se hace un seguimiento de la reacción mediante TLC (disolvente piridina 25 ml/N,N-dietilamina 33 ml/3-metilbutanol 17® ml/amoniaco acuoso (25%) 25 ml) o mediante LC (disolvente 1: tampón de agua/bórax pH=10, TBAHS, disolvente 2: metanol/TBHAS con una columna Zorbax Eclipse XDB-Phenyl).

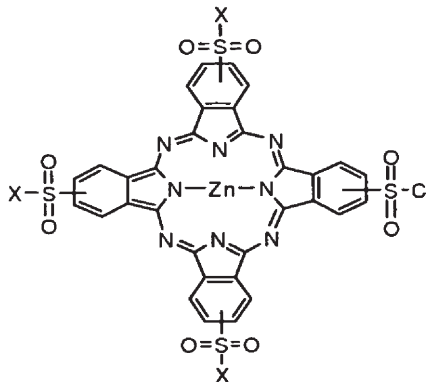
La mezcla de reacción se prepara cuando la reacción de acoplamiento se ha completado y no se detecta más tinte desligado libre.

30 Preparación y purificación:

- La mezcla de reacción se desala mediante diálisis (tubos de celulosa, MWCO 12.000 – 14.000, 45 mm*vol/cm: 6,42, espesor de pared: 20 µm) o mediante nanofiltración a través de una membrana adecuada. La solución de reacción desalada contiene mezclas isoméricas de conjugados de tinte de tipo ftalocianina de cinc sulfonada
35 unidos covalentemente y ftalocianina de cinc tetrasulfonada como subproducto. La solución azul obtenida puede usarse directamente para la síntesis de formulaciones líquidas o sólidas.

Un conjugado de tinte de tipo ftalocianina de cinc sólido puede obtenerse mediante liofilización de la solución desalada.

- Puesto que hay numerosos isómeros posibles con respecto a la posición del grupo ácido sulfónico y la unión sulfonamida, solo se indican las estructuras generales. La función del ácido sulfónico puede existir en la forma del
40 ácido libre o como forma de sal sódica o como una mezcla de las mismas.

Ejemplo A1Síntesis de un conjugado de tinte monoazoico de ftalocianina de cinca) Síntesis de un derivado de cloruro de sulfonilo de ftalocianina de cinc

- 5 Se hacen reaccionar 2,0 g de sal sódica de ácido tetrasulfónico de ftalocianina de cinc, 15 ml de ácido clorosulfúrico y 2,6 ml de cloruro de tionilo según se indica en el procedimiento general 1b). La mezcla de reacción se introduce en 50 g de hielo. El precipitado se aísla según se describe anteriormente y se usa directamente para reacciones posteriores.

b) Preparación del colorante monoazoico

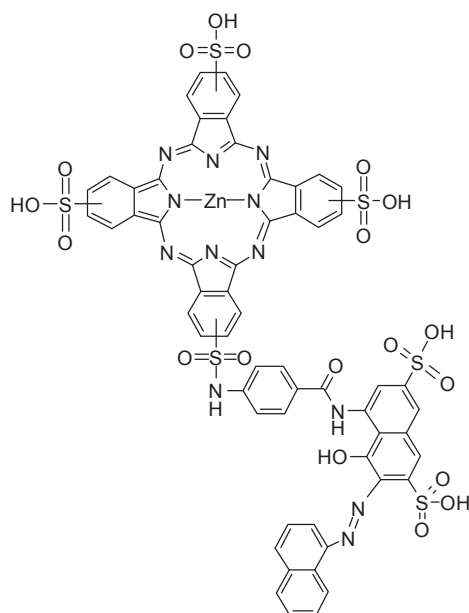
- 10 I) Preparación del componente de acoplamiento: 0,05 moles de N-(4-aminobenzoil)-H-ácido se suspenden en 100 ml de agua y se ajusta el pH a 7,5 con solución acuosa de 30% de hidróxido sódico.

- 15 II) Suspensión y diazotización de 1-aminonaftaleno: 7,14 g (0,05 mol) de 1-aminonaftaleno se suspenden en una mezcla de 100 ml de agua y 5 ml ácido clorhídrico (32%). La temperatura de esta suspensión se aumenta hasta 30 °C hasta que se forma una solución. De nuevo, se añaden 12 ml de ácido clorhídrico (32%). Posteriormente, se enfría la solución a 0 °C con 120 g de hielo. Se añaden lentamente 11 ml de 4N de solución de nitrito sódico en el transcurso de 15 minutos. Durante la adición, la temperatura de la solución debe mantenerse por debajo de 4 °C. Se añade ácido sulfámico (1M) a la solución para destruir el exceso de nitrito sódico. Se obtiene una solución de reacción de 0,05 moles.

- 20 III) Acoplamiento: Se enfría una solución de 0,05 moles del componente de acoplamiento preparado en I) a 0 °C. A esa solución se añade la suspensión diazoica de 0,05 moles preparada en II) en el transcurso de 30 minutos. Simultáneamente se ajusta el pH a 7,5 y una temperatura de entre 0 °C - 5 °C con una solución acuosa (20%) de carbonato sódico. Se obtiene una suspensión violeta. El seguimiento de la reacción se lleva a cabo mediante LC. Cuando se ha completado la reacción, se desala la solución de tinte bruta en un tubo de diálisis a pH 8,5 y se liofiliza.

Rendimiento: 48,2 g, $UV_{\text{vis}} \lambda_{\text{máx}} = 548 \text{ nm}$.

b) Síntesis del conjugado de tinte de tipo ftalocianina de cinc



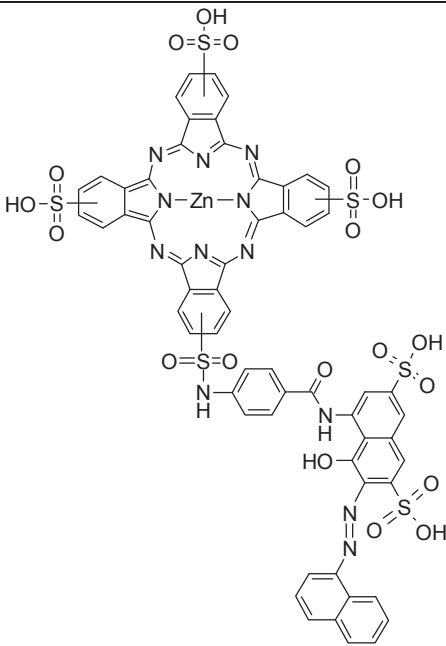
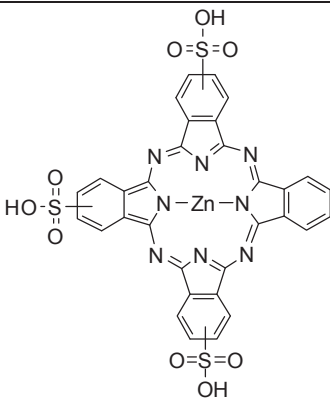
5 Se suspenden 815 mg de monocloruro de sulfonilo de ftalocianina de cinc del Ejemplo A1a) en 40 ml de agua a 0 °C. Se añade gota a gota una solución de 527 mg de tinte en 30 ml en agua destilada. Se hace reaccionar la mezcla de reacción, se prepara, se desala y se deseca según el procedimiento general 2).

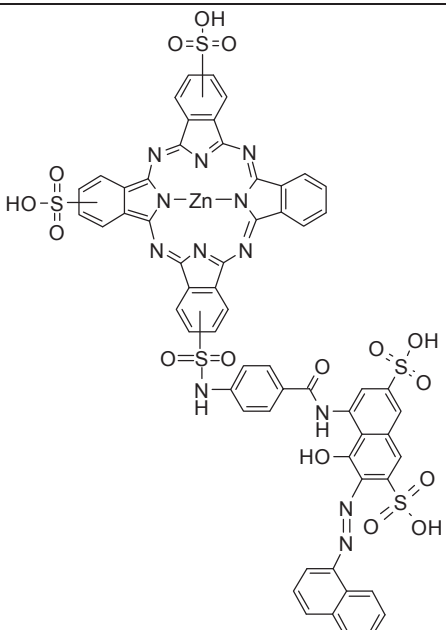
El producto se obtiene como un sólido azul oscuro.

La identificación se realizó mediante espectroscopía de UV_{vis} (λ 540 y $\lambda_{\text{máx}}$ 672 nm) y MS.

Las asignaciones de las estructuras detectadas se indican en la siguiente tabla.

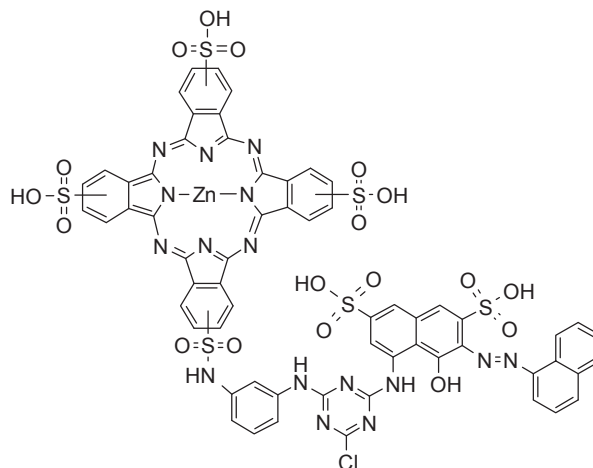
Peso molecular (g/mol)	Estructura
896	

Peso molecular (g/mol)	Estructura
1470	 The structure shows a central zinc atom coordinated by four nitrogen atoms in a phthalocyanine-like macrocycle. Each of the four benzene rings of the macrocycle is substituted with a sulfonate group (-SO₃H). One of these rings is further substituted with a sulfonamide group (-SO₂NH-). This sulfonamide group is linked to a biphenyl system. The biphenyl system has a hydroxyl group (-OH) and another sulfonate group (-SO₃H) on one ring, and a diazo group (-N=N-) on the other ring, which is connected to a naphthalene moiety.
816	 The structure shows a central zinc atom coordinated by four nitrogen atoms in a phthalocyanine-like macrocycle. Each of the four benzene rings of the macrocycle is substituted with a sulfonate group (-SO₃H).

Peso molecular (g/mol)	Estructura
1390	

Ejemplo A2

Síntesis de un conjugado de tinte de tipo triazina monoazoico de ftalocianina de cinc



5 a) Preparación del tinte de triazina monoazoico

I) Síntesis del producto intermedio monoazoico. El 1-naftilamino-diazo monoazoico a H-ácido se prepara mediante diazotización de 1-aminonaftaleno comercial, acoplamiento a H-ácido acetilado y, finalmente, hidrólisis alcalina.

- 10 Acetilación de H-ácido: se suspende 191,9 g (0,5 mol) de H-ácido (83%) en 500 ml de agua y se disuelve a pH 7 mediante la adición de 48,6 ml de NaOH acuoso (30%). Se añaden lentamente 92,1 g de ácido acético anhídrido en el transcurso de 10 minutos. La solución de reacción se enfría a 10 °C mediante la adición de 250 g de hielo; con 118,3 ml de NaOH acuoso (30%) se ajusta el pH a 7. Se añaden 56,2 ml más de NaOH acuoso (30%). Se mantiene un valor de pH de 10,5 durante 1 hora a una temperatura de 30 °C mediante la adición de 4,8 ml de NaOH (30%).
- 15 Mediante la adición de 32,9 ml de HCl acuoso (32%), se ajusta la solución a un pH de 7,2. La solución se enfría a 20 °C con 180 g de hielo. La solución de reacción tiene un peso de 1594 g y contiene 0,5 moles de H-ácido acetilado.

Suspensión y diazotación de 1-naftilamina: A una mezcla de 800 ml de agua y 40,0 ml de HCl acuoso (32%) se añade – con agitación – 57,3 g (0,4 moles) de 1-naftilamina como un producto fundido. Se añaden 97,2 ml de HCl (32%) y la solución de reacción se enfría a 0 °C con 530 g de hielo. En el transcurso de 15 minutos, se añaden 90 ml de solución de nitrito sódico (4N). Durante la adición, la temperatura no debe exceder 4 °C. Tras la adición de 11 ml más de solución de nitrito sódico se agita la mezcla de reacción durante 30 minutos. Se añade 1 mol de ácido sulfámico para eliminar un exceso de nitrito.

Acoplamiento: se vierten 1275 g (0,4 mol) del H-ácido acetilado (pH 4,8) en el transcurso de 1 minuto a la suspensión diazoica preparada. Se ajusta un valor de pH de 7,5 con 327 ml de solución de carbonato sódico (20% g/V). La solución se agita a temperatura ambiente durante 12 horas. El volumen total de la solución de reacción es de aproximadamente 3,4 litros.

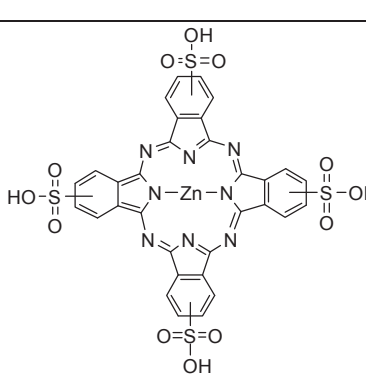
Saponificación: se añaden 340 ml de NaOH (30%) a esta mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calienta a 90 °C y se mantiene a esta temperatura durante 3 horas. Se ajusta el pH a 7,5 mediante la adición de 292,5 ml de HCl (32%). La suspensión violeta se agita a temperatura ambiente durante 12 horas. El volumen de la solución de reacción es de aproximadamente 4 litros. El precipitado formado se retira mediante filtración. Se obtienen 518,7 g de pasta. Rendimiento: 84,4% (determinado mediante valoración volumétrica con nitrito sódico).

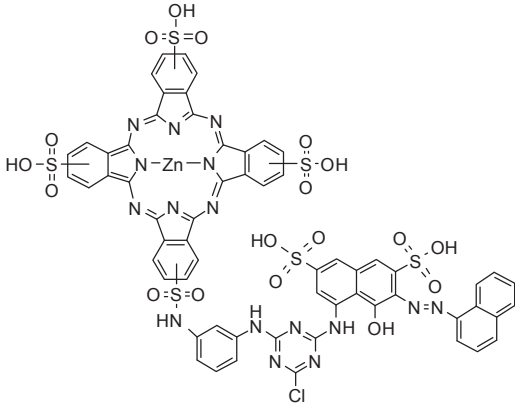
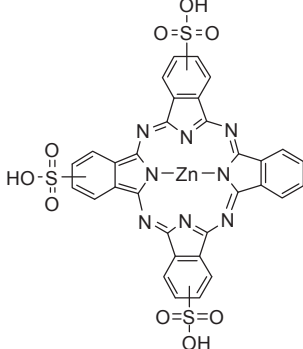
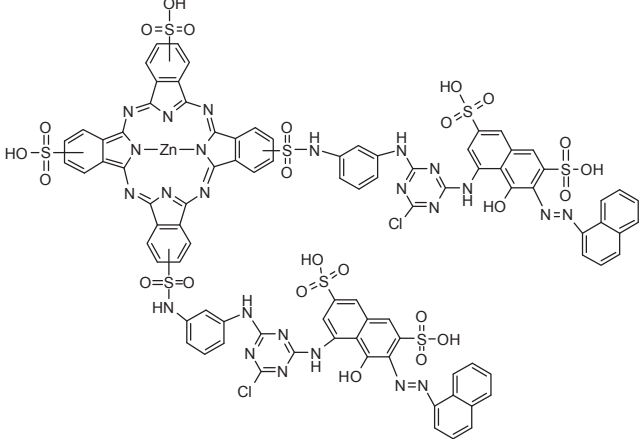
II) primera condensación: Se prepara una suspensión que consiste en 14,23 g de cloruro cianúrico, 40 ml de agua, 20 g de hielo y 0,4 g de hidrógenotetraoxofosfato disódico. Se añaden, mientras se agita, 60 gramos más de hielo. El pH de la suspensión de reacción se ajusta a pH = 3,5 con ácido clorhídrico. Se añaden 1080,8 g de una solución acuosa que contiene 0,0735 moles de intermedio monoazoico en el transcurso de 15 minutos a la suspensión de reacción. La temperatura de reacción durante la adición se mantiene entre 0 °C - 5 °C mediante adición de hielo. Simultáneamente, se ajusta el pH a 3,5 con una solución acuosa (30%) de hidróxido sódico. Se agita la mezcla de reacción durante otra hora a 0 °C - 5 °C a pH = 4. Después, se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante tiene un peso de 1677,7 g y contiene 0,0735 moles.

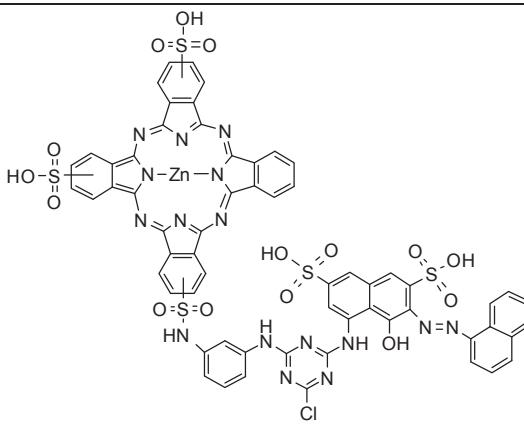
III) segunda condensación: Se vierte una solución de 4,02 g (0,0222 moles) de dihidrocloruro de m-fenilendiamina a 25 ml de agua en el transcurso de un minuto a 0,022 moles del primer producto intermedio de condensación preparado según II). Mediante la adición en partes de solución de hidróxido sódico acuoso al 30%, se mantiene el pH a un valor de 5. La reacción se agita a temperatura ambiente durante 12 horas. La solución se desala en un tubo de diálisis y se liofiliza.

b) Síntesis del conjugado de tinte de tipo ftalocianina de cinc: 800 mg de cloruro de monosulfonilo de ftalocianina de cinc del Ejemplo 1a) se suspende en 15 ml de agua a 0 °C y se trata, se hace reaccionar y se prepara según se describe en el procedimiento general 2. El producto se obtiene como un sólido azul oscuro.

La identificación se realizó mediante espectroscopía de UV_{vis} (λ 540 nm y $\lambda_{\text{máx}}$ 670 nm) y MS. Las asignaciones de las estructuras detectadas se muestran en la siguiente tabla.

Peso molecular (g/mol)	Estructura
896	

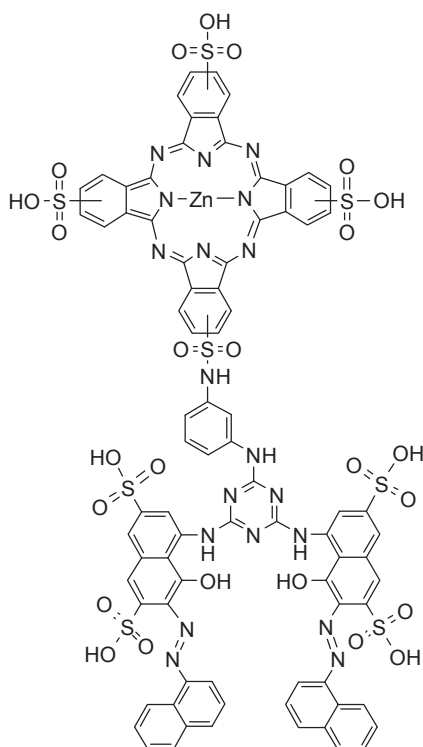
Peso molecular (g/mol)	Estructura
1570	 The structure shows a central zinc atom coordinated by two phthalocyanine-like ligands. Each ligand has a sulfonate group (-SO₃H) and a triazine ring substituted with a phenyl group. The triazine ring is also substituted with a sulfonate group and a hydroxyl group.
816	 The structure shows a central zinc atom coordinated by two phthalocyanine-like ligands. Each ligand has a sulfonate group (-SO₃H) and a triazine ring substituted with a phenyl group. The triazine ring is also substituted with a sulfonate group and a hydroxyl group.
2244	 The structure shows a central zinc atom coordinated by two phthalocyanine-like ligands. Each ligand has a sulfonate group (-SO₃H) and a triazine ring substituted with a phenyl group. The triazine ring is also substituted with a sulfonate group and a hydroxyl group.

Peso molecular (g/mol)	Estructura
1490	

En las fórmulas estructurales anteriores, la sulfonación de los anillos de PC indica las estructuras isoméricas obtenidas. La representación anterior incluye, por lo tanto, todos los isómeros estructurales posibles.

Ejemplo A3

5 Síntesis de un conjugado de tinte de tipo bis(monoazo)-triazina de ftalocianina de cinc



a) Preparación del tinte de tipo bis(monoazo)-triazina

Este tinte puede prepararse siguiendo dos procedimientos sintéticos diferentes:

- 1) El compuesto monoazoico, 1-naftilamino-diazo a H-ácido, se sintetiza según el procedimiento mostrado en el Ejemplo A2. Después, 2 equivalentes por mol del compuesto monoazoico se condensan a 1 equivalente por mol de cloruro cianúrico, la última condensación se hace con 1 equivalente por mol de m-fenilendiamina.

I) Se agitó una solución acuosa de 0,060 moles de ácido 5-amino-4-hidroxi-3-(naftalen-1-ilazo)-naftaleno-2,7-disulfónico a temperatura ambiente. Se añade una suspensión que consiste en 100 ml de agua con hielo, 0,1 g de hidrógenotetraoxofosfato disódico y 5,53 g (0,03 moles) de cloruro cianúrico al producto intermedio. La mezcla de reacción se ajusta y se lleva con una solución de hidróxido sódico acuoso (30%) al pH 7. Al cabo de 30 minutos, la mezcla de reacción se calienta a 70 °C y el pH 7 se mantiene durante varias horas hasta que la reacción se ha completado (se hace un seguimiento de la reacción mediante LC). La solución del producto obtenido se usa para la tercera etapa de condensación.

II) A una solución de 0,030 moles de producto intermedio preparado según I) se añade una solución de 5,59 g (0,0031 moles) de m-fenilendiamina en 50 ml de agua. La mezcla de reacción se calienta a 95 °C y se mantiene un valor de pH de 8,5 mediante adición de solución de hidróxido sódico acuoso al 30%. Se hace un seguimiento de la reacción mediante LC. Al cabo de 3 horas, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, se obtiene un volumen de 950 ml de solución. Para el aislamiento del producto, se añaden 237,5 g de cloruro sódico sólido. Se agita la mezcla de reacción durante otras 12 horas. El precipitado formado se retira mediante filtración y se seca.

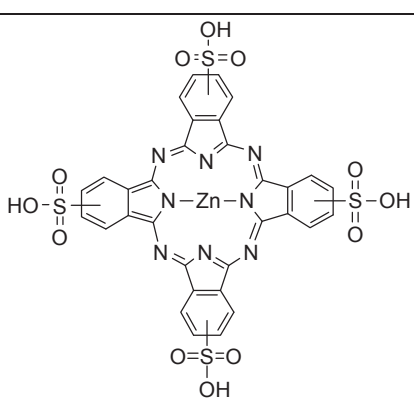
Rendimiento: 42,2 g, UV_{vis} $\lambda_{m\acute{a}x}$ = 536 nm.

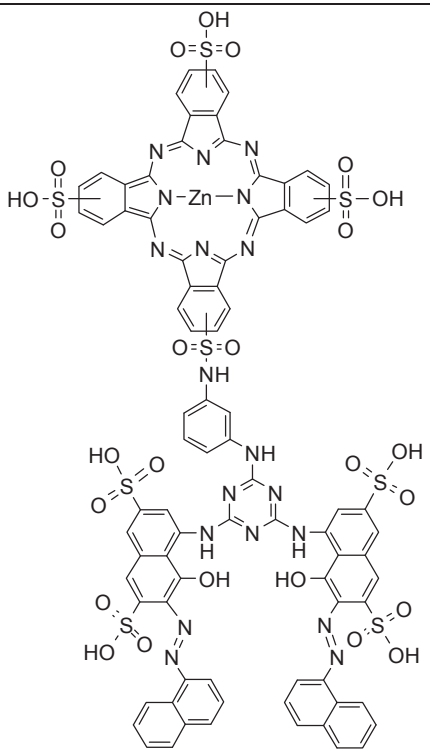
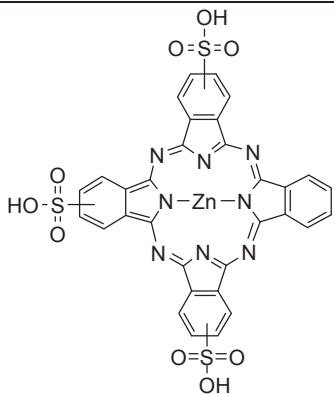
2) El mismo tinte puede también obtenerse mediante una condensación doble de H-ácido a cloruro cianúrico, acoplamiento de este producto intermedio con 2,6 molequivalentes de 1-aminonaftaleno-diazo (= 30% de exceso) y posterior condensación con 1,3-fenilendiamina.

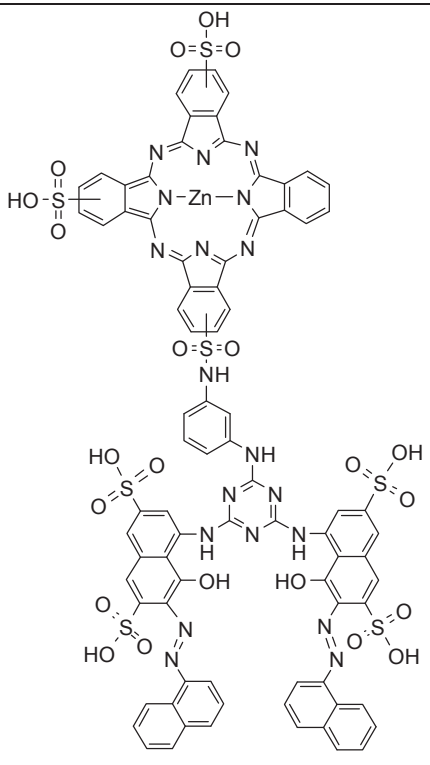
b) Síntesis de un conjugado de tinte de tipo bis(monoazo)triazina de ftalocianina de cinc

Se trata una suspensión de 800 mg de cloruro de monosulfonilo de ftalocianina de cinc del Ejemplo A1a en 20 ml de agua con hielo con el tinte de tipo bis(monoazo)triazina preparado anteriormente. La reacción y preparación se hace según el procedimiento general 2.

La identificación se hizo mediante espectroscopía de UV_{vis} (λ 540 nm y $\lambda_{m\acute{a}x}$ 670 nm) y MS. Las asignaciones de las estructuras detectadas se muestran en la siguiente tabla.

Peso molecular (g/mol)	Estructura
896	

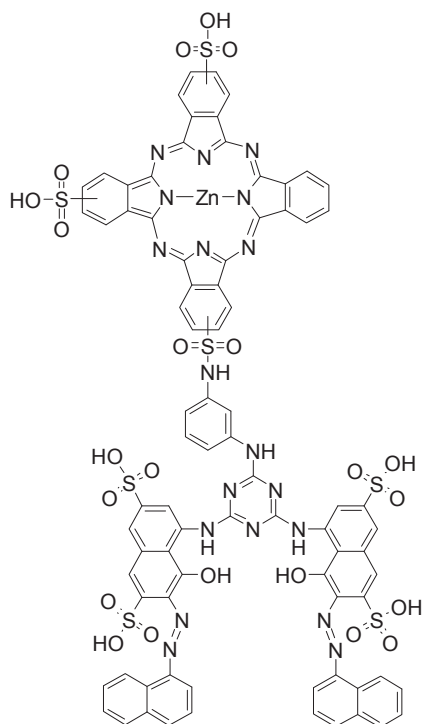
Peso molecular (g/mol)	Estructura
2007	 The structure shows a central zinc atom (Zn) coordinated by four nitrogen atoms of a phthalate-based macrocycle. Each of the four phthalate groups is substituted with a sulfonic acid group (-SO₃H). Additionally, the zinc atom is coordinated by two other ligands: a 4-aminophenyl group and a 4-aminophenyl group substituted with a sulfonic acid group (-SO₃H).
816	 The structure shows a central zinc atom (Zn) coordinated by four nitrogen atoms of a phthalate-based macrocycle. Each of the four phthalate groups is substituted with a sulfonic acid group (-SO₃H).

Peso molecular (g/mol)	Estructura
1927	 The structure shows a central zinc atom coordinated by four nitrogen atoms in a phthalocyanine-like macrocycle. The macrocycle is substituted with a sulfonated phenyl group (HO-SO₂-C₆H₄-) and a sulfonated naphthyl group (O=S(=O)(OH)-C₁₀H₇-). The naphthyl group is further substituted with a sulfonated phenyl group (O=S(=O)(OH)-C₆H₄-) and a sulfonated naphthyl group (O=S(=O)(OH)-C₁₀H₇-). The structure is highly symmetrical and complex, with multiple sulfonate groups and naphthyl rings.

En las fórmulas estructurales anteriores la sulfonación de los anillos indica las estructuras isoméricas obtenidas. La representación anterior incluye, por ejemplo, todos los isómeros estructurales posibles.

Ejemplo 3b

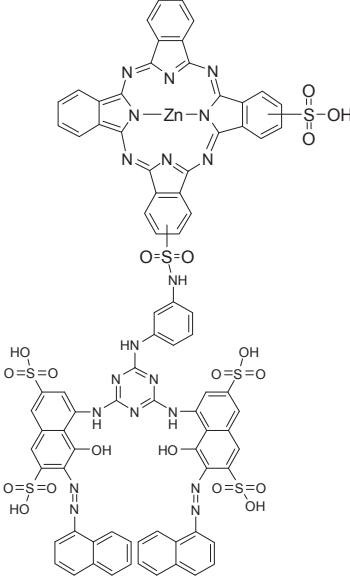
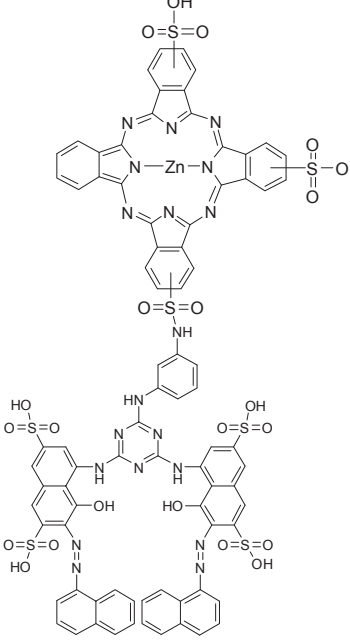
5 Síntesis de un conjugado de tinte de tipo bis(monoazo)triazina de ftalocianina de cinc

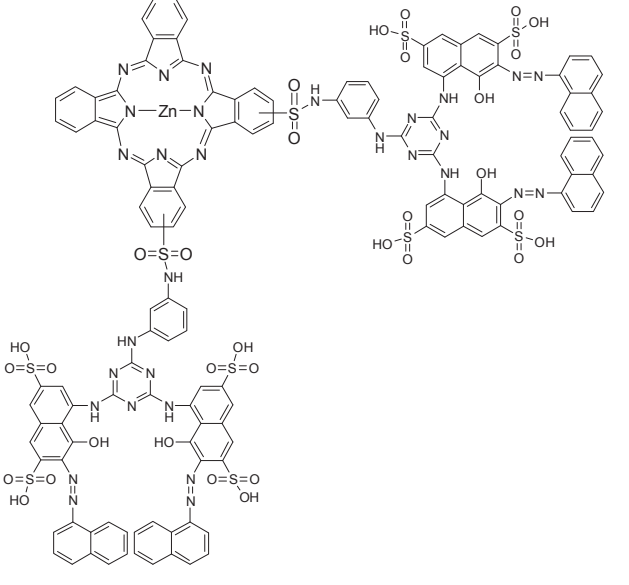
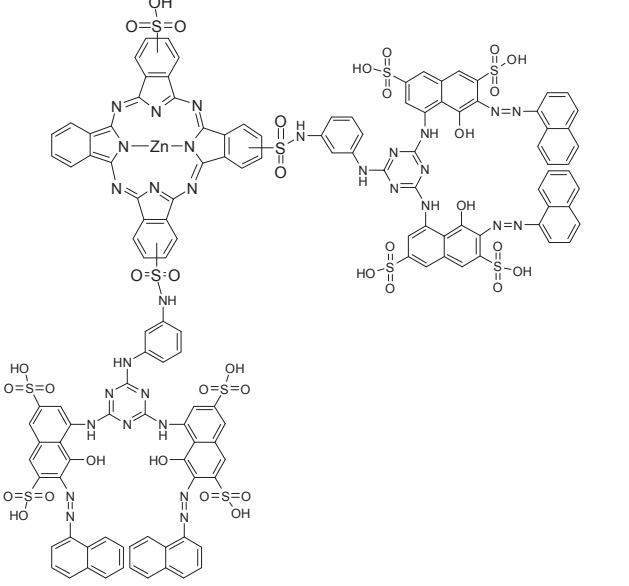


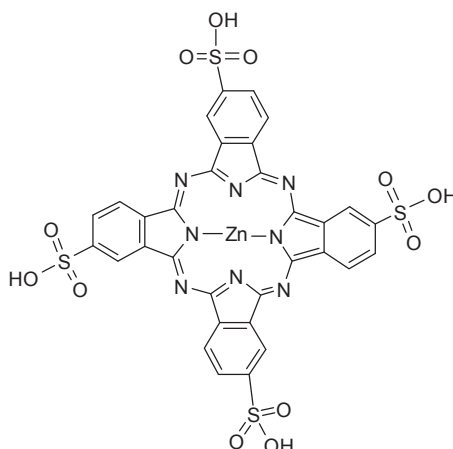
1,5 g de ftalocianina de cinc, 8,8 ml (14,9 g) de ácido clorosulfúrico y 1,0 ml (1,7 g) de cloruro de tionilo se hacen reaccionar según se indica en el procedimiento general 1a). La mezcla de reacción se introduce en 25 g de hielo. La temperatura se mantiene entre 0 °C - 5 °C mediante adición de 140 g de hielo. El precipitado se aísla según se describe en el procedimiento general 1a) y se hace reaccionar directamente en otras reacciones. El cloruro de sulfonilo de ftalocianina de cinc bruto se suspende en 50 ml de una mezcla de hielo y agua. Al cabo de 5 minutos, se añade una solución de una cantidad equimolar de tinte de tipo bis(monoazo)triazina preparado anteriormente. La mezcla de reacción se hace reaccionar y se prepara mediante diálisis y se seca mediante liofilización según el procedimiento general 2).

La identificación se hace mediante espectroscopía UV_{vis} (λ 540 nm y $\lambda_{\text{máx}}$ 670 nm) y MS. Las asignaciones de las estructuras detectadas se indican en la siguiente tabla:

Peso molecular (g/mol)	Estructura
736	
816	
1191	

Peso molecular (g/mol)	Estructura
1847	 The chemical structure of compound 1847 is a complex macrocyclic molecule. It features a central zinc atom (Zn) coordinated by four nitrogen atoms in a porphyrin-like core. The core is substituted with various functional groups, including a sulfonic acid group (-SO₃H) and a sulfonamide group (-SO₂NH-). The structure is highly symmetrical and includes multiple aromatic rings and sulfonamide linkages.
1927	 The chemical structure of compound 1927 is a complex macrocyclic molecule, similar to compound 1847. It features a central zinc atom (Zn) coordinated by four nitrogen atoms in a porphyrin-like core. The structure is highly symmetrical and includes multiple aromatic rings and sulfonamide linkages. The substituents on the core are different from those of compound 1847, including a sulfonic acid group (-SO₃H) and a sulfonamide group (-SO₂NH-).

Peso molecular (g/mol)	Estructura
2958	 The chemical structure of compound 2958 is a complex macrocyclic molecule. It features a central zinc atom (Zn) coordinated by four nitrogen atoms within a porphyrin-like core. The macrocycle is substituted with several functional groups: a phenyl group, a sulfonamide group (SO₂NH-), and a sulfonate group (SO₃⁻). The sulfonamide group is linked to a biphenyl system, which is further substituted with a sulfonate group. The sulfonate group is linked to a biphenyl system, which is further substituted with a sulfonate group. The sulfonate group is linked to a biphenyl system, which is further substituted with a sulfonate group.
3038	 The chemical structure of compound 3038 is a complex macrocyclic molecule, similar to compound 2958. It features a central zinc atom (Zn) coordinated by four nitrogen atoms within a porphyrin-like core. The macrocycle is substituted with several functional groups: a phenyl group, a sulfonamide group (SO₂NH-), and a sulfonate group (SO₃⁻). The sulfonamide group is linked to a biphenyl system, which is further substituted with a sulfonate group. The sulfonate group is linked to a biphenyl system, which is further substituted with a sulfonate group. The sulfonate group is linked to a biphenyl system, which is further substituted with a sulfonate group.

Ejemplo A4Síntesis de un conjugado de tinte de tipo bis(monoazo)triazina de ftalocianina de cinca) Síntesis de un derivado de ácido 4-tetrasulfónico de ftalocianina de cinc

- 5 15 g de solución al 50% en peso de ácido 4-sulfoftálico (30,5 mmol), 2 g (9,11 mmol) de acetato de cinc, 0,2 g (1,02 mmol) de molibdato amónico y 5 ml de agua destilada se agitan conjuntamente hasta que todos los sólidos se disuelven. Se añaden 20 g (333 mmol) de urea a esta solución y la mezcla se agita hasta que se ha disuelto la mayor parte de la urea. Esta mezcla de reacción se vierte en un reactor.

- 10 La mezcla de reacción se calienta a 180 °C durante una hora. La temperatura se aumenta entonces hasta 225 °C y se mantiene esa temperatura durante cinco horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, el producto se aísla y caracteriza mediante espectroscopía UV.

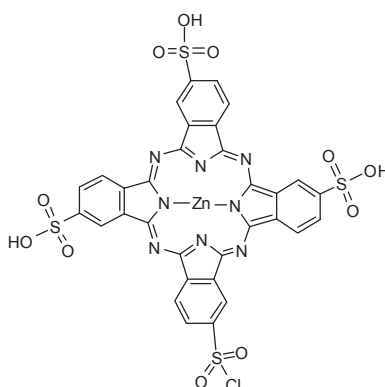
Rendimiento: 11-12 g (bruto).

La pureza se comprueba mediante espectroscopía UV_{vis}, $\lambda_{\text{máx}}$: 669 nm, ϵ : 25.000-35.000.

La muestra bruta se purifica mediante tratamiento con metanol y diálisis.

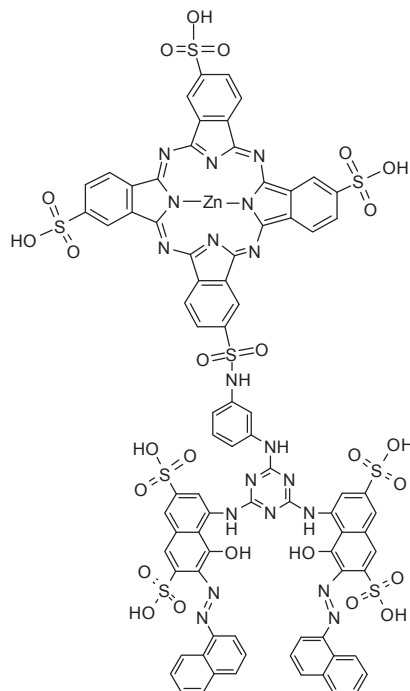
- 15 Rendimiento: ~2 g, $\lambda_{\text{máx}}$: 669 nm, ϵ : 120.000-139.000.

A diferencia de las ftalocianinas de cinc descritas en los Ejemplos 1-3, esta ftalocianina está exclusivamente sulfonada en la posición 4 o 5.

b) Síntesis de un derivado de tipo cloruro de monosulfonilo de ácido 4-tetrasulfónico de ftalocianina de cinc

- 20 El ácido 4-tetrasulfónico de ftalocianina de cinc obtenido según el procedimiento del Ejemplo A4a) se transforma en el cloruro de monosulfonilo de cinc según el procedimiento general 1b.

c) Síntesis de un conjugado de tinte monoazoico de ftalocianina de cinc



La torta húmeda del cloruro de sulfonilo de ftalocianina de cinc del Ejemplo A4b) se suspende en agua y el pH se ajusta a 7 añadiendo solución de NaOH 0,1N. Esto se añade a continuación a una solución acuosa del compuesto monoazoico descrito en el Ejemplo A3. La mezcla se hace reaccionar, y se prepara según el procedimiento general 2).

Ejemplos de aplicación

Un tejido de algodón blanqueado se trata con una solución acuosa de los compuestos descritos en los Ejemplos de preparación A1-3. Mediante este tratamiento, todos los tejidos adquieren una coloración entre azul y violeta. Los tejidos se exponen en estado húmedo durante un tiempo de hasta 120 min a una lámpara de tungsteno. La intensidad del color azul/violeta del tejido se reduce continuamente tras la exposición.

Lavado Experimentos

El algodón blanqueado se lava con un detergente que contiene fotocatalizadores del Ejemplo A1-A3 durante 15 min a 30 °C. La cantidad de fotocatalizador es de 0,04% en peso con respecto al peso del detergente. La cantidad de tinte indicada en la Tabla 1, Ejemplos 1-3 es con respecto a una resistencia del tinte inicialmente idéntica medida mediante la absorción a 670 nm.

Detergente 40 g/kg de tejidoRelación tejido a solución 1:10

Tras lavar una parte de los tejidos, se exponen a luz de tungsteno durante dos horas (intensidad de la luz, medida con un luxómetro Roline RO-1322 Digital en la posición del tejido, es del orden de 17.000 Lux). Una parte se seca en la oscuridad. Este ciclo de lavado se repite cuatro veces. Tras el cuarto ciclo, se determina la cantidad de tinte sobre el tejido desecado en la oscuridad y sobre el tejido desecado expuesto usando la fórmula Kubelka-Munck K/S. Se indica la cantidad de tinte sobre el tejido desecado expuesto (Tabla 1) como porcentaje de la cantidad de tinte que se ha determinado sobre el tejido desecado en la oscuridad. Cuando más bajo sea el porcentaje, más tinte se ha degradado durante la exposición a la luz.

Tabla 1

Ejemplos	% de tinte que permanece
Ejemplo B1 (compuesto del Ejemplo A1)	50%

Ejemplo B2 (compuesto de Ejemplo A2)	69%
Ejemplo B3 (compuesto de Ejemplo A3)	45%
Ejemplo B4 (compuesto de Ejemplo A3b)	54%

Ingrediente	% p/p de composición detergente para lavado de ropa						
	A	B	C	D	E	F	G
Alquilbencenosulfonato C ₉₋₁₃ lineal (LAS)	17	17	15	8,5	8,5	6,7	7,1
R ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₄ OH), en donde R ₂ = grupo alquilo C ₁₂₋₁₄	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-
Etersulfato sódico de alcohol C ₁₂ -C ₁₈ con un grado de etoxilación promedio de 3 (AES)	-	1,5	-	3,0	3,0	-	3,5
Metilestersulfonato C ₁₆₋₁₈ de sodio (MES)							
Alcohol lineal C ₁₂₋₁₈ etoxilado con un grado de etoxilación promedio de 3-9	1,5	1,5	1,5	0,5	0,5	-	-
Alcohol C ₁₃₋₁₅ etoxilado con un grado de etoxilación promedio de 30 (Lutensol AO30 de BASF)	0,5	-	-	-	-	-	-
Ácido cítrico	-	-	-	2,5	2,0	-	-
Tripolifosfato sódico (se indica el peso anhidro)	16	16	18	-	-	-	-
Zeolita A	-	-	-	4,0	4,0	0,5	4,0
Carboximetilcelulosa sódica	0,2	0,4	0,4	0,4	0,3	-	
Polímero de poliácido sódico con un peso molecular promedio de 3000 a 5000	1,5	-	-	-	-	-	-
Copolímero de ácido maleico/acrílico, con un peso molecular promedio de 50.000 a 90.000, y con una relación ácido maleico:acrílico de 1:3 a 1:4 (Sokalan CP5 - BASF)	-	1,5	1,5	3,5	3,5	1,8	3,6
Sokalan HP 22 (BASF)	1,0	0,5	-	-	-	0,1	0,05
(PVPVI/PVNO)	-	-	0,1	-	0,2	-	-
Ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA)	-	-	0,2	-		0,2	-
Ácido etilendiaminodisuccínico (EDDS)	0,1	0,1	-	-	0,3	-	0,2
(HEDP)	-	0,1	-	0,3		-	-
(EDTA)	0,1	-	-	-	-	-	-
Actividad de la enzima proteasa 15 -70 mg/g	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,3	0,2
Actividad de la enzima amilasa 25 - 50 mg/g	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

50 mg/g							
Actividad de la enzima lipasa 5 - 25 mg/g	0,15	0,10	0,10	0,6	0,2	0,12	0,15
Actividad de la enzima celulasa 5-25 mg/g	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Actividad de la enzima mananasa 5-70 mg/g	0,07	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,07
Perborato sódico anhidro monohidratado	5	-	-	-	-	-	9,9
Percarbonato sódico	-	3	-	15	-	16	-
Reforzador del blanqueador ¹	0,001	0,002	-	0,003	-	0,003	-
Sulfato de magnesio	0,2	0,1	0,1	0,5	0,2	0,1	0,1
Nonanoiloxibencenosulfonato	1,1	1,1	-	-	-	-	-
Tetraacetiletilendiamina	0,8	0,8	-	2,4	-	1,7	2,2
Compuestos de los Ejemplos A1, A2, A3 y/o A3b	0,0035	0,0035	0,0025	0,0015	0,0035	0,0025	0,004
Abrillantador 15	0,01	0,01	-	0,02	-	-	0,02
Abrillantador 49	0,02	0,01	0,01	0,01	-	0,01	0,01
Carbonato sódico	15	15	14	20	20	16,8	23,2
Silicato de sodio (2,0 R)	-	5,0	-	-	-	-	-
Silicato de sodio (1,6R)	8	-	8	-	1	4,5	-
Pulverizado de perfume	0,2	0,2	0,2	0,12	0,34	0,37	0,1
Perfume encapsulado en almidón	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	-
Gránulo supresor de las jabonaduras	0,3	0,2	-	-	0,3	0,4	-
Jabón	-	-	-	2,1	-	1,0	-
Sulfato sódico	30	35	32	20	20	25	29
Varios y humedad	Hasta 100%	Hasta 100%	Hasta 100%	A 100%	Hasta 100%	Hasta 100%	Hasta 100%

¹ por ejemplo, 2-[3-[(2-etilhexil)oxi]-2-(sulfooxi)propil]-3,4-dihidroisoquinolinio, sal interna; 2-[3-[(2-butiloctil)oxi]-2-(sulfooxi)propil]-3,4-dihidroisoquinolinio, sal interna; y/o 2-[3-[(2-propilheptil)oxi]-2-(sulfooxi)propil]-3,4-dihidro-isoquinolinio, sal interna

5 Las magnitudes y los valores descritos en la presente memoria no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. Por el contrario, salvo que se indique lo contrario, cada una de estas magnitudes significa tanto el valor mencionado como un rango de valores funcionalmente equivalente alrededor de este valor. Por ejemplo, una magnitud descrita como “40 mm” significa “aproximadamente 40 mm”.

10 Cada documento citado en la presente memoria, incluida cualquier referencia cruzada o patente o solicitud relacionada, se ha incorporado como referencia en la presente memoria en su totalidad salvo que se excluya expresamente o quede limitado de otro modo. La mención de cualquier documento no es una admisión de que sea técnica anterior con respecto a cualquier invención descrita o reivindicada en la presente memoria o que, por sí solo, o en combinación con cualquier otra referencia o referencias, de a conocer, sugiera o describa dicha invención, cualquiera que sea dicha invención. Además, en la medida en que cualquier significado o definición de un término en este documento entre en conflicto con cualquier significado o definición del mismo término en un documento incorporado como referencia, primará el significado o definición concedido a dicho término en este documento.

15

Aunque se han ilustrado y descrito realizaciones particulares de la presente invención, resultará evidente para el experto en la técnica que se pueden realizar otros cambios y modificaciones sin apartarse del alcance de la invención. Por consiguiente, las reivindicaciones siguientes pretenden cubrir todos esos cambios y modificaciones contemplados dentro del ámbito de la presente invención.

REIVINDICACIONES

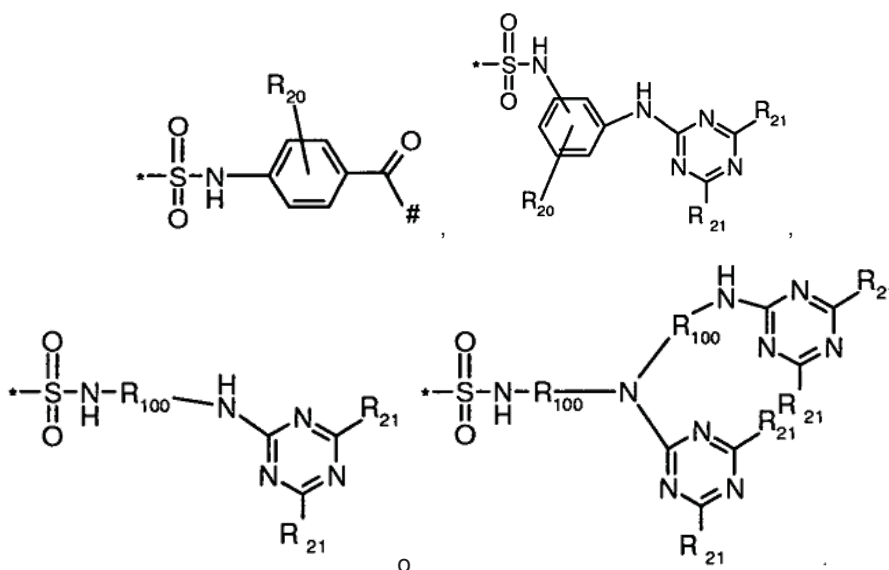
1. Una composición de matizado para el tratamiento de tejidos que comprende (a) un compuesto de tipo ftalocianina de Zn-, Ca-, Mg-, Na-, K-, Al-, Si-, Ti-, Ge-, Ga-, Zr-, In- o Sn- de fórmula (1) (PC)-L-(D)

(1) al que se une, al menos, un colorante monoazoico mediante un enlace covalente a través de un grupo de unión L, en donde

PC es el sistema anular de ftalocianina que contiene metal;

D es el radical de un colorante monoazoico; y

L es un grupo



en donde

R₂₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈ o halógeno;

R₂₁ es, independientemente, D, hidrógeno, OH, Cl o F, con la condición de que, al menos uno, sea D;

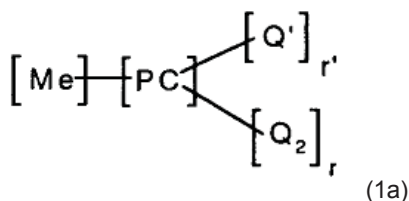
R₁₀₀ es alquileo C₁-C₈

* es el punto de unión de PC;

es el punto de unión del colorante; y

(b) un material adyuvante para el tratamiento de tejidos.

2. Una composición de matizado según la reivindicación 1, en la que el compuesto de ftalocianina es de fórmula (1a)



en donde

PC es el sistema anular de ftalocianina,

Me es Zn; Ca; Mg; Na; K; Al-Z₁; Si(IV)-(Z₁)₂; Ti(IV)-(Z₁)₂; Ge(IV)-(Z₁)₂; Ga(III)-Z₁; Zr(IV)-(Z₁)₂; In(III)-Z₁ o Sn(IV)-(Z₁)₂

Z_1 es un ion alcanolato; un ion hidroxilo; R_0COO^- ; ClO_4^- ; BF_4^- ; PF_6^- ; $R_0SO_3^-$; SO_4^{2-} ; NO_3^- ; F^- ;

Cl^- ; Br^- ; I^- ; ion citrato; ion tartrato o ion oxalato, en donde R_0 es hidrógeno; o alquilo C_1-C_{18} no sustituido;

r es 0; 1; 2; 3 ó 4;

r' es 1; 2; 3 ó 4;

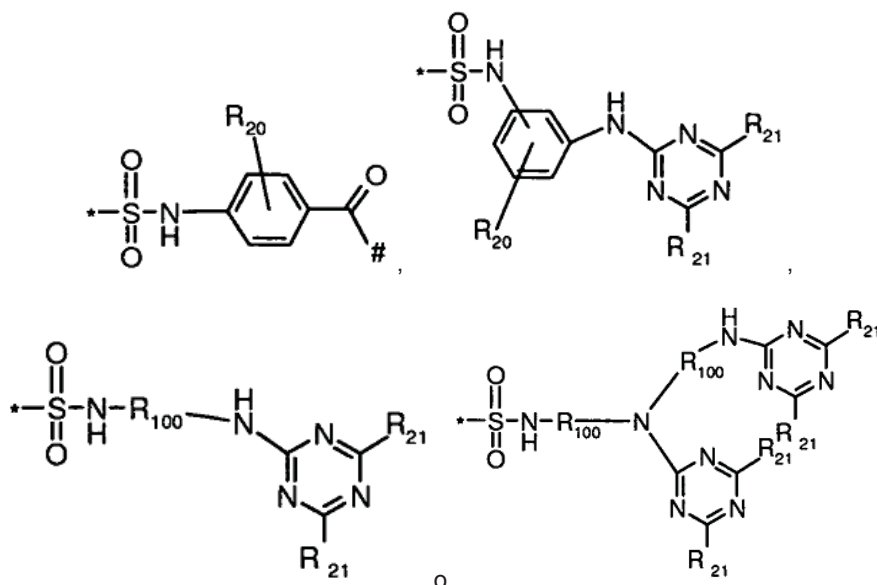
- 5 cada Q_2 es, independientemente entre sí, $-SO_3^- M^+$ o un grupo $-(CH_2)_m-COO^- M^+$; en donde M^+ es H^+ , un ion de metal alcalino o el ion amonio y m es 0 o un número de 1 a 12;

cada Q' es, independientemente entre sí, un resto de fórmula -L-D en donde

D es el radical de un colorante monoazoico; y

L es un grupo

10



en donde

R_{20} es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 o halógeno;

R_{21} es, independientemente, D, hidrógeno, OH, Cl o F, con la condición de que, al menos uno, sea D;

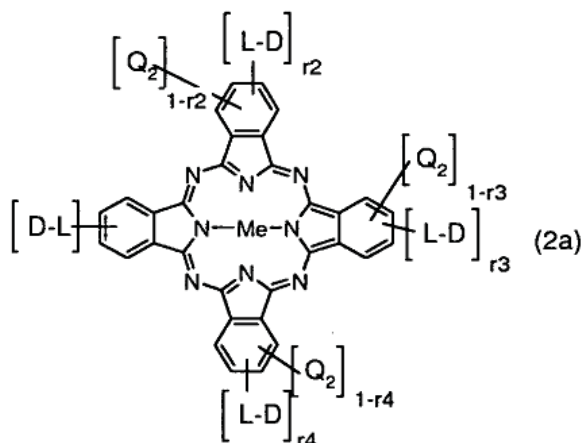
15

R_{100} es alquilenos C_1-C_8

* es el punto de unión de PC;

es el punto de unión del tinte.

3. Una composición de matizado según la reivindicación 1 ó 2, en la que el compuesto de ftalocianina es de fórmula (2a)



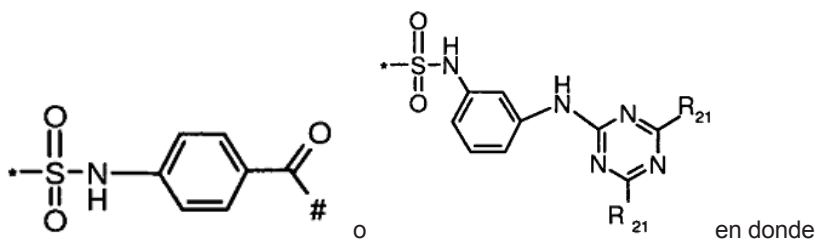
en donde

Me es Zn, AlZ₁, Si(IV)-(Z₁)₂ o Ti(IV)-(Z₁)₂, en donde Z₁ es cloruro, fluoruro, bromuro o hidroxilo;

5 cada Q₂ es, independientemente entre sí, SO₃⁻ M⁺ o un grupo -(CH₂)_m-COO⁻ M⁺; en donde M⁺ es H⁺, un ion de metal alcalino o el ion amonio y m es 0 o un número de 1 a 12;

D es el radical de un colorante;

L es un grupo



R₂₁ es, independientemente, D, hidrógeno, OH, Cl o F con la condición de que, al menos uno, sea D;

10 * es el punto de unión de PC,

es el punto de unión a D;

r₂ es 0 ó 1,

r₃ es 0 ó 1, y

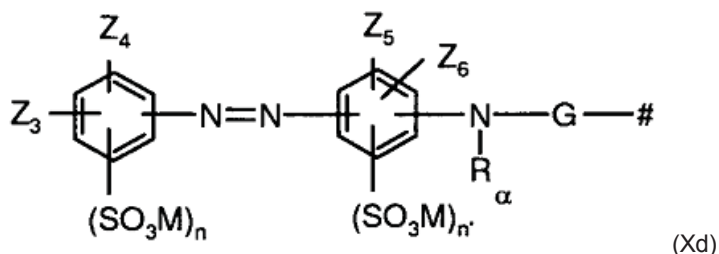
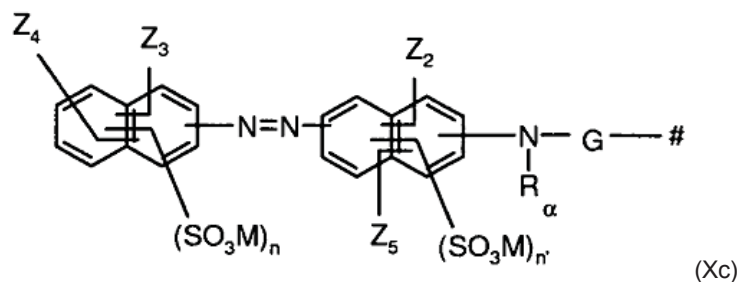
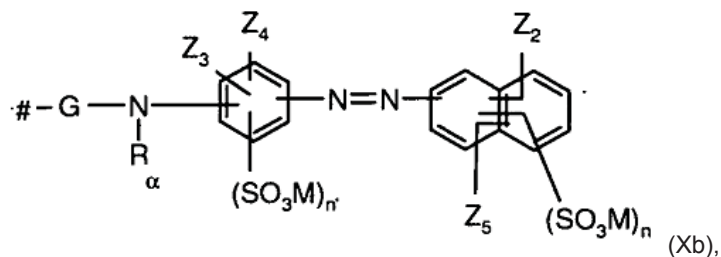
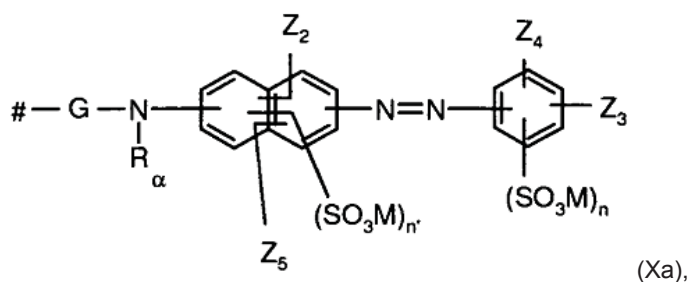
r₄ es 0 ó 1.

15 4. Una composición de matizado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el compuesto de fórmula 1, Me es Zn, Al o mezclas de los mismos

5. Una composición de matizado según la reivindicación 4, en donde en el compuesto de fórmula 1, Me es Zn.

20 6. Una composición de matizado según la reivindicación 4, que comprende una mezcla de compuestos de fórmula 1 en la que Me comprende mezclas de Al y Zn en una relación molar de compuestos de fórmula 1, en donde Me es ion de metal Zn: compuesto/s de fórmula 1 donde Me es ion de metal Al de 100:1 a 1:100.

7. Una composición de matizado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en el compuesto de fórmula (1), cada D es, independientemente entre sí, un radical colorante seleccionado de las fórmulas Xa, Xb, Xc o Xd



5 en donde

indica el enlace con el grupo puente L,

10 Rα es hidrógeno; alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, no sustituido, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo; arilo no sustituido o arilo sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄,

15 Z₂, Z₃, Z₄, Z₅ y Z₆ son, independientemente entre sí, hidrógeno; alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, no sustituido; alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₄ lineal o ramificado, no sustituido o alcoxi C₁-C₄, lineal o ramificado sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo; halógeno; OH; SO₂CH₂CH₂SO₃H; NO₂; COOH; COO-alquilo C₁-C₄; NH₂; NH-alquilo C₁-C₄ en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₄, CN o COOH; N(alquil C₁-C₄)alquilo(C₁-C₄), en donde los grupos alquilo pueden, independientemente entre sí, estar sustituidos por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₄, CN y COOH; NH-arilo; NH-arilo, en donde el arilo está sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄; NHCO-alquilo C₁-C₄ o NHCOO-alquilo C₁-C₄,

20

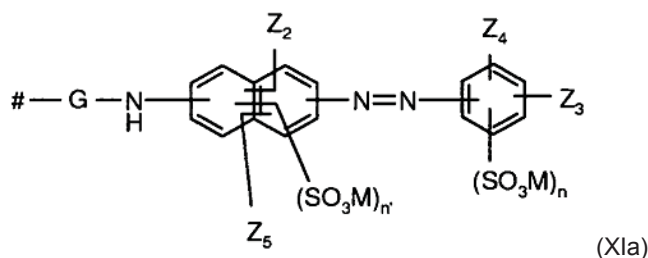
G es un enlace directo; COO-alquileo C₁-C₄; arileno no sustituido; arileno sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄; alquileo C₁-C₄ no sustituido o alquileo C₁-C₄ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄; o -CO-arileno,

n es 0; 1; 2 ó 3,

n' es 0; 1 ó 2,

cada M es, independientemente entre sí, hidrógeno; un ion de metal alcalino o un ion amonio.

8. Una composición de matizado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el compuesto de fórmula (1), cada D es, independientemente entre sí, un radical colorante seleccionado de las fórmulas XIa, XIb, XIc o XId



en donde

indica el enlace con el grupo puente L,

Z₂ es alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido, alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alquilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo o OH,

Z₃ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alquilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NH-alquilo C₁-C₂, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN o COOH; NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂,

Z₄ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NH-alquilo C₁-C₂, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido el grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN o COOH; NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂,

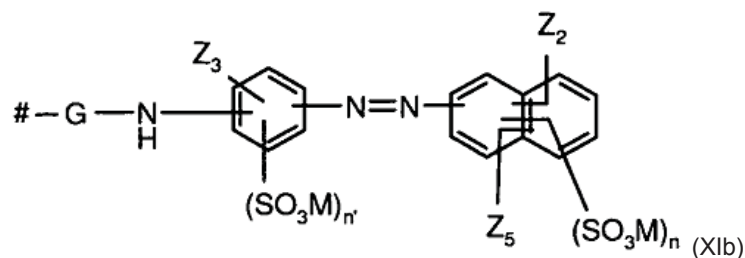
Z₅ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido o alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo;

G es un enlace directo; COO-alquileo C₁-C₂; arileno no sustituido; arileno sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂; alquileo C₁-C₂ no sustituido o alquileo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂,

n es 0, 1; 2 ó 3,

n' es 0, 1 ó 2,

cada M es, independientemente entre sí, hidrógeno; Na⁺ o K⁺;



en donde

indica el enlace con el grupo puente L,

5 Z_2 es alquilo C_1-C_2 no sustituido; alquilo C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C_1-C_2 no sustituido o alcoxi C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alquilo C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo o OH,

10 Z_3 es hidrógeno; alquilo C_1-C_2 no sustituido; alquilo C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C_1-C_2 no sustituido o alcoxi C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alquilo C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO_2 ; NH_2 ; NH -alquilo C_1-C_2 , en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH, NH_2 , alquilo C_1-C_2 , CN o $COOH$; $NHCO$ -alquilo C_1-C_2 o $NHCOO$ -alquilo C_1-C_2 ,

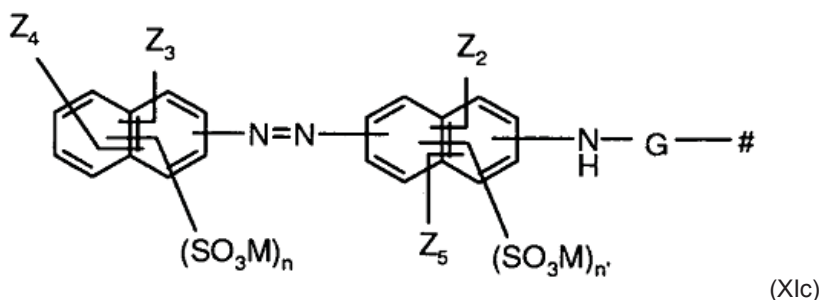
15 Z_5 es hidrógeno; alquilo C_1-C_2 no sustituido o alquilo C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo;

20 G es un enlace directo; COO -alquilenos C_1-C_2 ; arileno no sustituido; arileno sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO_2 , SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 y alquilo C_1-C_2 ; alquilenos C_1-C_2 no sustituido o alquilenos C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO_2 , SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 y alquilo C_1-C_2 ,

n es 0, 1; 2 ó 3,

n' es 0, 1 ó 2,

25 cada M es, independientemente entre sí, hidrógeno; Na^+ o K^+ ;



en donde

indica el enlace con el grupo puente L,

30 Z_2 es hidrógeno; alquilo C_1-C_2 no sustituido; alquilo C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C_1-C_2 lineal o ramificado, no sustituido o alcoxi C_1-C_2 , lineal o ramificado, sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 , fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO_2 ,

35 Z_3 es hidrógeno; alquilo C_1-C_2 no sustituido; alquilo C_1-C_2 sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carbalcoxi C_1-C_2 , alcoxi C_1-C_2 , fenilo,

naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alquilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NH-alquilo C₁-C₂, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN o COOH; NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂,

Z₄ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NH-alquilo C₁-C₂, en el que el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN o COOH; NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂,

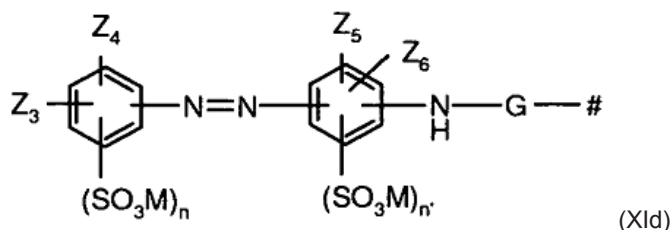
Z₅ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo; NO₂,

G es un enlace directo; COO-alquileo C₁-C₂; arileno no sustituido; arileno sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂; alquileo C₁-C₂ no sustituido y alquileo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂,

n es 0, 1; 2 ó 3,

n' es 0, 1 ó 2,

cada M es, independientemente entre sí, hidrógeno; Na⁺ o K⁺;



en donde

indica el enlace con el grupo puente L,

Z₃ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo; SO₂CH₂CH₂SO₃H; o NO₂,

Z₄ es alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo; OH; SO₂CH₂CH₂SO₃H; o NO₂,

Z₅ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NH-alquilo C₁-C₂, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN o COOH; NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂,

Z₆ es alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o alcoxi C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo; o NO₂,

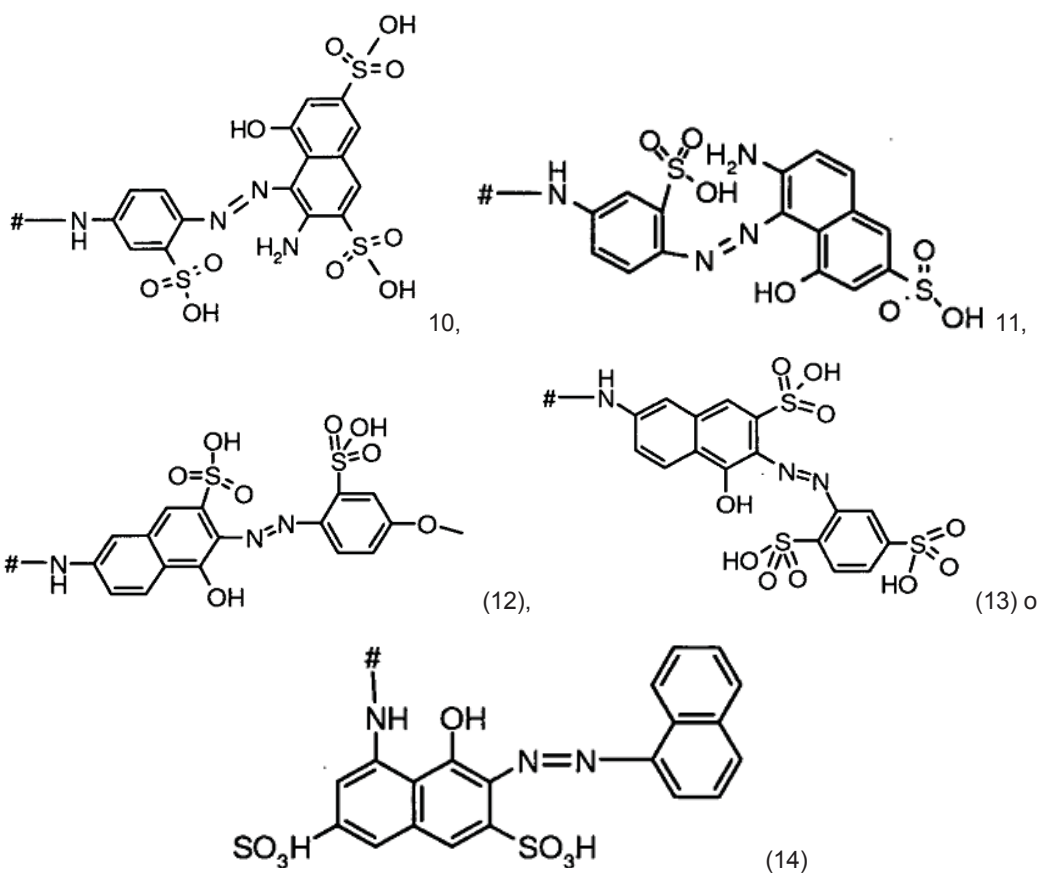
G es un enlace directo; COO-alkileno C₁-C₂; arileno no sustituido; arileno sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂; alquileno C₁-C₂ no sustituido o alquileno C₁-C₂ sustituido por, al menos, un sustituyente escogido del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carbalcoxi C₁-C₂, alcoxi C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂.

n es 0, 1; 2 ó 3,

n' es 0, 1 ó 2,

cada M es, independientemente entre sí, hidrógeno; Na^+ o K^+

9. Una composición de matizado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que en el compuesto de fórmula (1) cada D es, independientemente entre sí, un radical colorante de fórmula 10, 11, 12, 13 ó 14



15 en donde # indica el enlace con el grupo puente L.

10. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es una formulación de agente de lavado (WAF) que comprende:

l) de 5% a 70% en peso A)

de, al menos, un tensioactivo aniónico y/o B) al menos, un tensioactivo no iónico, con respecto al peso total de la formulación de agente de lavado.

II) de 0% a 60% en peso C)

de, al menos, un aditivo reforzante de la detergencia, con respecto al peso total de la formulación de agente de lavado.

III) de 0% a 30% en peso D)

de, al menos, un peróxido y, opcionalmente, al menos un activador y/o al menos un catalizador, con respecto al peso total de la formulación de agente de lavado, y

IV) de 0,00001% a 5% E)	compuesto de fórmula (1) (opcionalmente de 0,001% a 5% en peso de E) granulado que comprende 2%-75% en peso del compuesto de fórmula (1); 10%-95% en peso de, al menos, otro aditivo; y 0%-15% en peso de agua, con respecto al peso total del granulado) con respecto al peso total de la formulación de agente de lavado,
V) de 0% a 60% en peso F)	de, al menos, otro aditivo, con respecto al peso total de la formulación de agente de lavado, y
VI) de 0% a 5% en peso G)	agua, con respecto al peso total de la formulación de agente de lavado.

11. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que es una formulación de suavizante de tejidos (FSF) en la que el ingrediente adyuvante para el tratamiento de tejidos comprende al menos un suavizante de tejidos.

5 12. Un proceso de matizado para tejidos que comprende tratar los materiales de fibra textil (tejidos) con una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

13. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para matizar materiales de fibra textil.