

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 328**

51 Int. Cl.:
C11D 3/40

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08707996 .8**
96 Fecha de presentación: **18.01.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2118256**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE MATIZADO.**

30 Prioridad:
26.01.2007 EP 07101272

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.01.2012

73 Titular/es:
Unilever N.V.
Weena 455
3013 AL Rotterdam , NL

72 Inventor/es:
BATCHELOR, Stephen, Norman;
BIRD, Jayne, Michelle;
DIXON, Sarah y
JOYCE, Susan Barbara

74 Agente: **Linage González, Rafael**

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).

ES 2 372 328 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de matizado

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al suministro de pigmentos y colorantes para telas.

Antecedentes de la invención

10 La ropa blanca es popular entre los consumidores. Se fabrica normalmente a partir de varias telas, algodón 100%, mezclas de poliéster-algodón (polialgodón), poliéster 100%, nailon y mezclas de estas telas con elastano. Con repetidos ciclos de lavado y de uso las prendas pierden su blancura. Los consumidores desean procedimientos para mantener la blancura de todos los tipos de prendas fabricadas a partir de todos los tipos de telas con los productos de lavado.

15 Se pueden usar colorantes de matizado para mantener y revigorizar la blancura. Los colorantes azul y violeta, directos y ácidos, muestran una utilidad particular sobre prendas de algodón. Los colorantes solventes y dispersos producen beneficios sobre prendas que contienen poliéster, nailon y elastano.

20 En los lavados normales, las prendas creadas a partir de algodón al 100%, mezclas de poliéster-algodón y poliéster al 100% se lavan juntas. Cuando se usan colorantes ácidos o directos en el producto de lavado para dar beneficios de matizado a la prenda de algodón al 100%, los beneficios sobre la prenda de mezcla de poliéster-algodón son minoritarios debido al nivel menor de algodón. Esto no se puede compensar con un nivel mayor de colorante, ya que después, las prendas de algodón al 100% se volverán sobrematizadas y parecerán a la vista azules/violetas. Ocurre lo mismo con el disolvente y el colorante de dispersión para el poliéster. En este caso, la situación es peor ya que estos colorantes muestran una deposición relativamente baja sobre telas de poliéster-algodón tejidas en comparación con las telas de nailon-elastano. El poliéster-algodón tejido es una tela importante para las camisas para el trabajo y la escuela.

30 Por lo tanto, existe la necesidad de obtener un sistema de matizado que proporcione máximos beneficios de blancura matizada sobre una variedad de telas, por ejemplo algodón al 100% y algodón-poliéster, lo más preferentemente algodón al 100% y algodón-poliéster, y poliéster al 100%.

35 El documento WO2006/032327 da a conocer determinados colorantes de matizado orgánicos, seleccionados a partir de colorantes directos, colorantes solventes y de dispersión, colorantes ácidos y reactivos hidrolizados que se pueden usar para matizar prendas.

40 Los documentos US20050288207 y WO2005/003274 dan a conocer que se pueden usar colorantes básicos para matizar prendas. El documento WO2006/055787 da a conocer que se pueden usar conjugados de colorantes para matizar prendas para dar una blancura potenciada. Estos colorantes dan una deposición eficaz para determinados tipos de fibras, por ejemplo los colorantes directos se depositan en las fibras de algodón de forma muy eficaz pero no en fibras de poliéster o elastano.

45 En la técnica, se ha usado el pigmento violeta 23 para colorear productos de detergente granulado, como se da a conocer en las patentes de los EE.UU. 3.931.037 y 5.529.710. No hay ninguna divulgación de que los productos de colada contengan pigmentos que potencien la blancura de las telas lavadas con ellos.

Sumario de la invención

50 Se podría esperar que una prenda blanca lavada en un producto de detergente que contenga una combinación de pigmento orgánico con un colorante de matizado tuviera la misma blancura que el producto análogo que contiene sólo colorante de matizado. Este no es el caso; las prendas lavadas en productos que contengan una combinación de pigmento orgánico y colorante tienen una blancura mayor que con el producto sólo con colorante.

55 Además, se proporciona un beneficio para telas tanto sintéticas como de algodón; sorprendentemente la eficacia es la mayor en las telas de polialgodón ampliamente usadas, en las que los colorantes de matizado muestran normalmente efectos bajos.

60 Se ha encontrado que las composiciones de colada de la presente invención proporcionan beneficios de blancura matizada sobre una variedad de telas. Las composiciones de colada comprenden mezclas de pigmentos orgánicos azules y violetas con colorantes directos, ácidos, reactivos, conjugados de colorantes, y colorantes de dispersión y solventes.

65 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de detergente de colada que comprende:
(a) desde un 2 hasta un 90 % de un tensioactivo;

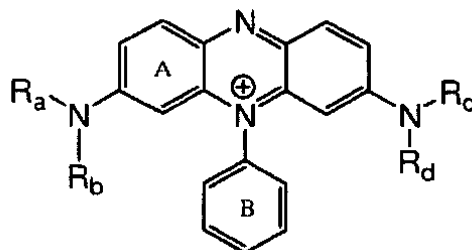
(b) desde un 0,0001 hasta un 0,5% de un pigmento orgánico azul o de un pigmento orgánico violeta, preferentemente de un 0,002 a un 0,02%; y,

(c) al menos de un 0,0001 a un 0,05% de un colorante orgánico seleccionado entre:

colorantes directos azules o violetas; colorantes hidrófobos azules o violetas; colorante reactivo azul o violeta;

colorante básico azul o violeta; conjugado de colorantes azules o violetas; y

colorante ácido seleccionado entre: (i) colorantes de azina, en los que el colorante tiene la siguiente estructura de núcleo:



en la que R_a , R_b , R_c y R_d se seleccionan entre: H, una cadena de alquilo C1-C7 lineal o ramificada, un bencilo, un fenilo y un naftilo;

el colorante está sustituido con al menos un grupo SO_3^- o $-\text{COO}^-$;

el anillo B no lleva un grupo cargado negativamente ni una sal del mismo;

y el anillo A puede estar adicionalmente sustituido para formar un naftilo;

el colorante está opcionalmente sustituido por grupos seleccionados entre: amina, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I, F, y NO_2 y,

(ii) violeta ácido 17, negro ácido 1, rojo ácido 51, rojo ácido 17 y azul ácido 29.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento doméstico de tratamiento de un textil, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

(i) tratar un textil con una solución acuosa de la composición de detergente de colada, comprendiendo la solución acuosa de desde 1 ppb hasta 5 ppm del pigmento, y de desde 1 ppb hasta 1 ppm de al menos otro colorante seleccionado entre: colorantes hidrófobos, colorantes ácidos y colorantes directos; y, de desde 0,2 g/l hasta 3 g/l de un tensioactivo; y,

(ii) aclarar y secar el textil.

Preferentemente, el pigmento está presente en el intervalo de desde 10 ppb hasta 200 ppb. Preferentemente, cuando está presente un colorante directo, está presente en el intervalo de desde 2 ppb hasta 40 ppb. Preferentemente, cuando está presente un colorante ácido, está presente en el intervalo de desde 10 ppb hasta 200 ppb. Preferentemente, cuando está presente un colorante hidrófobo, está presente en el intervalo de desde 10 ppb hasta 200 ppb.

Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo cuando la solución acuosa está a de 10 a 30 °C.

El pH de la solución acuosa está en el intervalo de desde 2 hasta 12. Preferentemente, el pH de la solución acuosa está en el intervalo de desde 7 hasta 11. Preferentemente, la composición de tratamiento de colada es tal que lo proporciona cuando se añade una dosis unitaria a un determinado volumen de un medio acuoso.

Descripción detallada de la invención

Los pigmentos son partículas coloreadas, preferentemente con un tamaño de 0,02 a 10 micrómetros, que son prácticamente insolubles en un medio acuoso que contenga tensioactivos. Se mide el tamaño de las partículas por tamizado selectivo. Se prefiere el tamaño para reducir la aglomeración del pigmento en la disolución y para proporcionar una deposición eficaz. Los pigmentos son azules o violetas. Por prácticamente insoluble, se quiere decir que tenga una solubilidad en agua de menos de 500 ppt, preferentemente 10 ppt a 20°C con una disolución de tensioactivo de un 13 % en peso.

Los pigmentos orgánicos se describen en "Industrial Organic Pigments", Wiley VCE 2004 por W.Herbst y K.Hunger.

Los colorantes son moléculas orgánicas coloreadas que son solubles en un medio acuoso que contenga tensioactivos. Los colorantes se describen en "Industrial Dyes", Wiley VCH 2002, K.Hunger (editor).

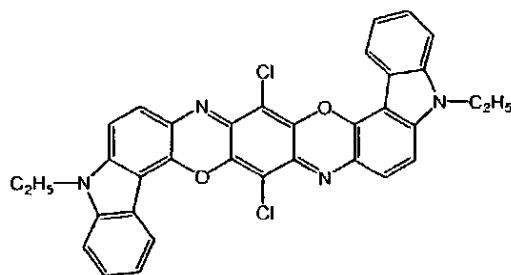
Los colorantes y los pigmentos se enumeran en el Índice de color internacional publicado por la Sociedad de tintoreros y coloristas y la Asociación americana de químicos textiles y coloristas.

Los pigmentos preferidos son pigmento azul 1, 1:2, 1:3, 2, 2:1, 2:2, 3, 4, 5, 7, 9, 10, 10:1, 11, 12, 13, 14, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 34, 35, 36, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 61:1, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 71, 72, 73, 74, 75, 79, 80, 83 y pigmento violeta 1, 1:1, 1:2, 2, 3, 3:1, 3:3, 3:4, 5, 5:1, 7:1, 8, 9, 11, 12, 13, 18, 19, 23, 25, 27, 28, 29, 31, 32, 35, 37, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 50, 51, 55 y 56.

Más pigmentos orgánicos preferidos son pigmento violeta 1, 1:1, 1:2, 2, 3, 5:1, 13, 23, 25, 27, 31, 37, 39, 42, 44, 50 y pigmento azul 1, 2, 9, 10, 14, 18, 19, 24:1, 25, 56, 60, 61, 62, 66, 75, 79 y 80.

Los pigmentos más preferidos son pigmento violeta 3, 13, 23, 27, 37, 39, pigmento azul 14, 25, 66 y 75.

El pigmento más preferido es pigmento violeta 23.



Pigmento violeta 23

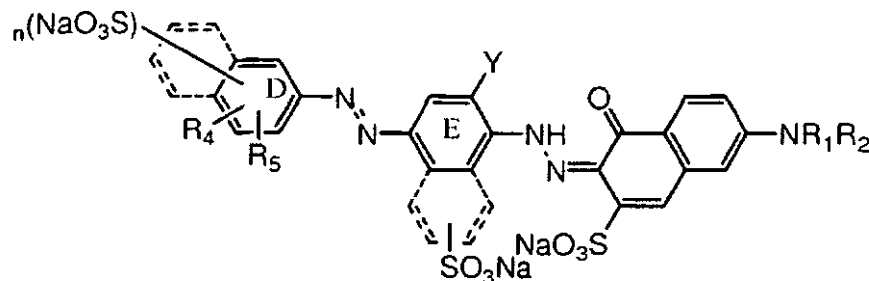
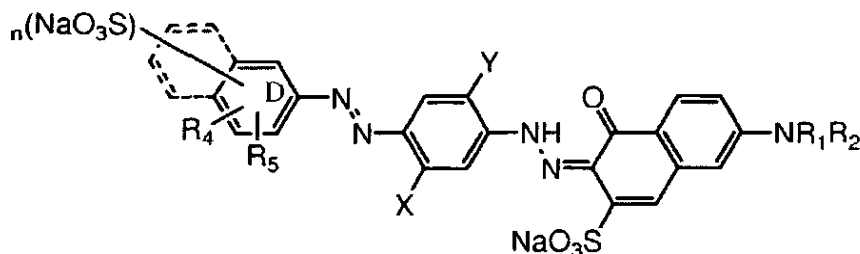
Preferentemente, el pigmento está presente en de un 0,002 a un 0,02 % en peso de la formulación.

Colorantes directos

Se prefieren los colorantes violeta directo y azul directo. Preferentemente, los colorantes son colorantes *bis*-azo o *tris*-azo. No se prefieren colorantes basados en bencideno carcinógeno.

Se pueden usar colorantes que contienen cobre bis-azo tales como violeta directo 66.

Lo más preferentemente, el colorante directo es un violeta directo con las siguientes estructuras:



en las que:

los anillos D y E pueden ser independientemente naftilo o fenilo como se muestra;

R₁ se selecciona entre: hidrógeno y alquilo C1-C4, preferentemente hidrógeno;

R₂ se selecciona entre: hidrógeno, alquilo C1-C4, fenilo sustituido o no sustituido y naftilo sustituido o no sustituido, preferentemente fenilo;

R₃ y R₄ se seleccionan independientemente entre: hidrógeno y alquilo C1-C4, preferentemente hidrógeno o metilo;

X e Y se seleccionan independientemente entre: hidrógeno, alquilo C1-C4 y alcoxi C1-C4; preferentemente el colorante tiene X = metilo; e, Y = metoxi y n es 0, 1 ó 2, preferentemente 1 ó 2.

Los colorantes preferentes son violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 26, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 41, violeta directo 51 y violeta directo 99.

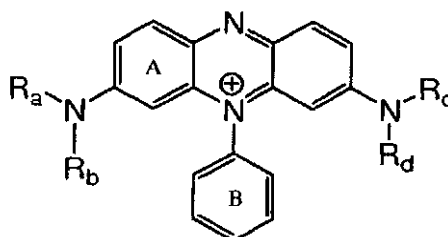
Preferentemente, el pigmento directo está presente en de un 0,0002 a un 0,0010 % en peso de la formulación.

En otra realización, el colorante directo puede estar unido covalentemente a un fotoblanqueador, por ejemplo como se describe en el documento WO2006/024 612.

Colorantes ácidos

Los colorantes de algodón, sustancialmente ácidos, dan beneficios a prendas que contienen algodón. Los colorantes y las mezclas de colorantes preferidos son azul o violeta. Los colorantes ácidos preferidos son:

(i) colorantes de azina, en los que el colorante tiene la siguiente estructura de núcleo:



en la que R_a , R_b , R_c y R_d se seleccionan entre: H, una cadena de alquilo C1-C7 lineal o ramificada, un bencilo, un fenilo y un naftilo;

el colorante está sustituido con al menos un grupo SO_3^- o $-\text{COO}^-$;

el anillo B no lleva ningún grupo cargado negativamente ni sal del mismo;

y el anillo A puede estar adicionalmente sustituido para formar un naftilo;

el colorante está opcionalmente sustituido por grupos seleccionados entre: amina, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I, F y NO_2 .

Los colorantes de azina preferidos son: azul ácido 98, violeta ácido 50, y azul ácido 59, más preferentemente violeta ácido 50 y azul ácido 98.

Lo más preferentemente, el colorante de azina es azul ácido 98.

Otros colorantes ácidos sin azina preferidos son violeta ácido 17, negro ácido 1, rojo ácido 51, rojo ácido 17 y azul ácido 29.

Preferentemente, el colorante ácido está presente en de un 0,001 % en peso a un 0,006 % en peso de la formulación.

Colorantes hidrófobos

La composición puede comprender uno o más colorantes hidrófobos seleccionados entre benzodifuranos, metina, trifenilmetanos, nafalimidias, pirazol, nafoquinona, antraquinona y cromóforos de colorantes mono-azo o di-azo. Los colorantes hidrófobos son colorantes que no contienen ningún grupo que se solubiliza en agua. Los colorantes hidrófobos se pueden seleccionar a partir de grupos de colorantes dispersos y solventes. Se prefieren colorantes de mono-azo y de antraquinona azul y violeta.

Los colorantes preferidos incluyen violeta solvente 13, violeta disperso 27, violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63 y violeta disperso 77.

Preferentemente, el colorante hidrófobo está presente en de un 0,0005 % en peso a un 0,004 % en peso de la formulación.

Colorantes básicos

Los colorantes básicos son colorantes orgánicos que llevan una carga positiva neta. Se depositan sobre el algodón. Son de especial utilidad de uso en la composición que contiene predominantemente tensioactivos catiónicos. Se pueden seleccionar colorantes a partir de los colorantes violeta básico y azul básico enumerados en el Índice de color internacional.

Los ejemplos preferidos incluyen colorantes básicos de triarilmetano, colorante básico de metano, colorantes básicos de antraquinona, azul básico 16, azul básico 65, azul básico 66, azul básico 67, azul básico 71, azul básico 159, violeta

básico 19, violeta básico 35, violeta básico 38, violeta básico 48; azul básico 3, azul básico 75, azul básico 95, azul básico 122, azul básico 124, azul básico 141.

Colorantes reactivos

Los colorantes reactivos son colorantes que contienen un grupo orgánico que puede reaccionar con celulosa y unir el colorante a la celulosa con un enlace covalente. Se depositan sobre el algodón. Preferentemente, el grupo reactivo está hidrolizado o el grupo reactivo de los colorantes se ha hecho reaccionar con una especie orgánica tal como un polímero, de forma que el colorante se una a esta especie. Se pueden seleccionar colorantes a partir de los colorantes violeta reactivo y azul reactivo enumerados en el Índice de color internacional.

Los ejemplos preferidos incluyen azul reactivo 19, azul reactivo 163, azul reactivo 182 y azul reactivo, azul reactivo 96.

Conjugados de colorantes

Los conjugados de colorantes se forman uniendo colorantes directos, ácidos o básicos a polímeros o partículas por medio de fuerzas físicas. Dependiendo de la elección del polímero o de la partícula, se depositan sobre el algodón o las fibras sintéticas. Se da una descripción en el documento WO2006/055787. Éstos no se prefieren.

Preferentemente, la composición contiene un pigmento y un colorante directo o ácido, más preferentemente un pigmento, un colorante directo o ácido y un colorante hidrófobo, lo más preferentemente un pigmento, un colorante directo, un colorante hidrófobo y un colorante ácido.

Inclusión

Se prefiere que los productos sean sólidos, granulares o líquidos viscosos, lo más preferentemente sólidos o granulares. En la composición granular, los colorantes y pigmentos se pueden añadir a la suspensión que se va a secar por pulverización. Preferentemente, se añaden por medio de gránulos dosificados posteriormente en el polvo que contiene todos los pigmentos y colorantes.

Para facilitar el procesado de proporcionar las formulaciones, se prefiere que el pigmento se libere como una dispersión acuosa que contenga tensioactivo y poliol, tal como glicol.

Tensioactivo

La composición comprende entre un 2 y un 90 % en peso de un tensioactivo, lo más preferentemente de un 10 a un 30 % en peso. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema de tensioactivos se pueden elegir entre los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents" Vol. 1, por Schwartz & Perry, Interscience 1949, Vol. 2 por Schwartz, Perry y Berch, Interscience 1958, en la edición actual "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicado por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª Ed., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferentemente, los tensioactivos usados están saturados.

Los compuestos detergentes no iónicos adecuados que se pueden usar incluyen, en particular, los productos de reacción de compuestos que tienen un grupo hidrófobo y un átomo de hidrógeno reactivo, por ejemplo, alcoholes alifáticos, ácidos, aminas o alquilfenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno solo o bien con óxido de propileno. Los compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil C₆-C₂₂ fenol-óxido de etileno, generalmente de 5 a 25 OE, es decir, de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes lineales o ramificados primarios o secundarios de C₈-C₁₈ alifáticos con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 OE.

Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que se pueden usar normalmente son sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la porción de alquilo de radicales acilo superiores. Los ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes C₈-C₁₈ superiores, producidos, por ejemplo, a partir de aceite de sebo o de coco, alquil C₉-C₂₀ benceno sulfonatos de sodio y potasio, en particular alquil C₁₀-C₁₅ benceno sulfonatos secundarios lineales de sodio; y alquil gliceril éter sulfato de sodio, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados de aceite de sebo o de coco y alcoholes sintéticos derivados de petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquil C₁₁-C₁₅ benceno sulfonatos de sodio y alquil C₁₂-C₁₈ sulfatos de sodio. También se pueden aplicar tensioactivos como los descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia al desalado, los tensioactivos de poliglucósido de alquilo descritos en el documento EP-A-070 074, y monoglucósidos de alquilo.

Los sistemas de tensioactivos preferidos son mezclas de materiales de detergente activos no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos señalados en el documento EP-A-346 995 (Unilever). Se

prefiere especialmente un sistema de tensioactivos que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario C₁₆-C₁₈ junto con un etoxilato de alcohol primario C₁₂-C₁₅ de 3 a 7 OE.

5 Preferentemente, el detergente no iónico está presente en cantidades mayores de un 10 %, por ejemplo de un 25 a un 90 % en peso del sistema de tensioactivos. Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes, por ejemplo, en cantidades en el intervalo desde aproximadamente un 5 % hasta aproximadamente un 40 % en peso del sistema de tensioactivos.

10 En otro aspecto que también es preferido, el tensioactivo puede ser catiónico, de forma que la formulación es un acondicionador para telas.

Acondicionador para telas

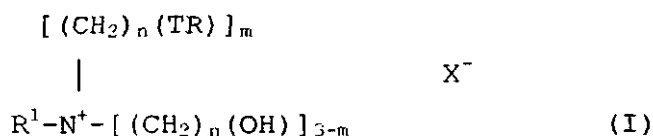
15 Preferentemente, el material suavizante catiónico es un material suavizante para telas, de amonio cuaternario.

El compuesto de material suavizante para telas de amonio cuaternario tiene dos grupos alquilo o alquenilo C₁₂-28 conectados al grupo principal de nitrógeno, preferentemente por medio, al menos, de un enlace éster. Es más preferido que el material de amonio cuaternario tenga dos enlaces ésteres presentes.

20 Preferentemente, la longitud de la cadena promedio del grupo alquilo o alquenilo es al menos de C₁₄, más preferentemente al menos de C₁₆. Lo más preferentemente, al menos la mitad de las cadenas tienen una longitud de C₁₈.

En general se prefiere que las cadenas de alquilo o alquenilo sean predominantemente lineales.

25 El primer grupo de compuestos catiónicos suavizantes de telas de uso en la invención se representa por la fórmula (I):



en la que cada R se selecciona independientemente entre un grupo alquilo o alquenilo C₅₋₃₅, R¹ representa un grupo alquilo C₁₋₄, alquenilo C₂₋₄ o hidroxialquilo C₁₋₄,

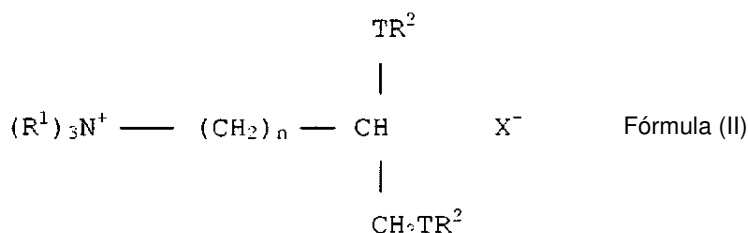


T es

30 n es 0 o un número seleccionado entre 1 a 4, m es 1, 2 ó 3 y denota el número de restos a los que se refiere pendientes directamente del átomo de N, y X⁻ es un grupo aniónico, tal como haluros o sulfatos de alquilo, por ejemplo, cloruro, sulfato de metilo o sulfato de etilo.

35 Los materiales especialmente preferidos dentro de esta fórmula son dialquenil ésteres de metilsulfato de trietanolamonio. Los ejemplos comerciales incluyen Tetranil AHT-1 (éster oleico di-endurecido de metilsulfato de trietanolamonio activo al 80 %), AT-1 (éster di-oleico de metilsulfato de trietanolamonio activo al 90 %), L5/90 (éster de palma de metilsulfato de trietanolamonio activo al 90 %), todos de Kao. Otros materiales de amonio cuaternario insaturados incluyen Rewoquat WE15 (productos de reacción de ácidos grasos insaturados C₁₀-C₂₀ y C₁₆-C₁₈ con dimetil sulfato de trietanolamina cuaternizado activo al 90 %), de Witco Corporation.

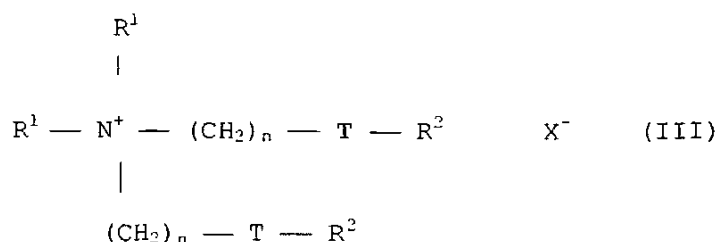
40 El segundo grupo de compuestos catiónicos suavizantes de telas de uso en la invención se representa por la fórmula (II):



en la que cada grupo R^1 se selecciona independientemente entre grupos alquilo C_{1-4} , hidroxialquilo o alquenilo C_{2-4} ; y en la que cada grupo R^2 se selecciona independientemente entre grupos alquilo o alquelino C_{8-28} ; n es 0 o un número entero de desde 1 hasta 5 y T y X^- son como se define anteriormente.

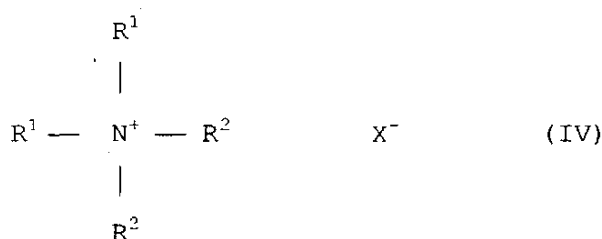
- 5 Los materiales preferidos de este tipo tales como cloruro de 1,2 bis[seboiloxi]-3-trimetilamonio-propano y cloruro de 1,2-bis[oleiloxi]-3-trimetilamonio-propano y su procedimiento de preparación se describen, por ejemplo, el documento US 4137180 (Lever Brothers), contenido que se incorpora en el presente documento. Preferentemente, estos materiales también comprenden pequeñas cantidades del monoéster correspondiente, como se describe en el

10 Un tercer grupo de compuestos catiónicos suavizantes de telas de uso en la invención se representa por la fórmula (III):



- 15 en la que cada grupo R^1 se selecciona independientemente entre grupos alquilo C_{1-4} o alquenilo C_{2-4} ; y en la que cada grupo R^2 se selecciona independientemente entre grupos alquilo o alquelino C_{8-28} ; n es 0 o un número entero de desde 1 hasta 5 y T y X^- son como se define anteriormente.

20 Un cuarto grupo de compuestos catiónicos suavizantes de telas de uso en la invención se representa por la fórmula (IV):



- 25 en la que cada grupo R^1 se selecciona independientemente entre grupos alquilo C_{1-4} o alquenilo C_{2-4} ; y en la que cada grupo R^2 se selecciona independientemente entre grupos alquilo o alquelino C_{8-28} ; y X^- es como se define anteriormente.

El valor de yodo del compuesto acilo graso parental o del ácido a partir del que se forma el material suavizante catiónico es de desde 0 hasta 140, preferentemente de desde 0 hasta 100, más preferentemente de desde 0 hasta 60.

- 30 Se prefiere especialmente que el valor de yodo del compuesto parental es de desde 0 a 20, por ejemplo, de 0 a 4. Cuando el valor de yodo es de 4 o menos, el material suavizante proporciona excelentes resultados suavizantes y tiene una mejora en la resistencia a la oxidación y en los problemas de olor asociados después del almacenamiento.

- 35 Cuando están presentes cadenas de hidrocarbilo insaturado, se prefiere que la proporción en peso cis:trans del material es de 50:50 o más, más preferentemente de 60:40 o más, lo más preferentemente de 70:30 o más, por ejemplo, 85:15 o más.

El valor de yodo del compuesto acilo o ácido graso parental se mide de acuerdo con el procedimiento fijado con respecto a los ácidos grasos parentales en el documento WO-A1-01/46513.

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

Opcionalmente, la composición comprende una silicona.

10 Agente fluorescente

Preferentemente, la composición comprende un agente fluorescente (blanqueante óptico). Los agentes fluorescentes son muy conocidos y muchos de estos agentes fluorescentes están disponibles comercialmente. Normalmente, estos agentes fluorescentes se suministran u se usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio. En general, la cantidad total del agente fluorescente o de otros agentes usados en la composición es de desde un 0,005 hasta un 2 % en peso, más preferentemente de un 0,01 a un 0,1 % en peso. Los tipos de agente fluorescente son: compuestos de di-stiril-bifenilo, por ejemplo, Tinopal (Trade Mark) CBS-X, compuestos de di-ácido sulfónico de di-amina-estilbeno, por ejemplo, Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (Trade Mark) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo, Blankophor SN. Los agentes fluorescentes preferidos son: 2(4-stiril-3- sulfofenil)-2H-nafol[1,2-d]triazol de sodio, 4,4'-bis{[(4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxietil)amino 1,3,5-triazin-2-il)]amino}estilbeno-2-2'-disulfonato de disodio, 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il)]amino}estilbeno-2-2'disulfonato de disodio, y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenil de disodio. Los más preferidos son 4,4'-bis{[(4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxietil)amino 1,3,5-triazin-2-il)]amino}estilbeno-2-2'-disulfonato de disodio, y 4,4'-bis{[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il)]amino}estilbeno-2-2'disulfonato de disodio, y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenil de disodio.

Perfume

Preferentemente, la composición comprende un perfume. Preferentemente, el perfume está en el intervalo de desde un 0,001 hasta un 3 % en peso, lo más preferentemente de un 0,1 a un 1 % en peso. Muchos ejemplos adecuados de perfumes se proporcionan en la CTFA (Asociación de cosméticos, artículos de tocador y perfumes) 1992 International Buyers Guide, publicado por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80ª edición anual, publicada por Schnell Publishing Co.

Todas las composiciones se definen con respecto a porcentaje en peso a menos que especifique de otro modo.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se lavaron diferentes telas de forma separada a 20°C, con una proporción de licor con respecto a ropa de 30:1 durante 30 minutos, en 2 g/l de un polvo de lavado de base que contiene un 18% de tensioactivo NaLAS, un 73% de sales (silicato, tri-poli-fosfato de sodio, sulfato, carbonato), un 3% de componentes secundarios incluyendo agentes fluorescentes y enzimas, el resto impurezas. Después del lavado, se aclaró la ropa 2 veces, después se secó. Se repitió el experimento pero con la adición de 5 ppm de pigmento violeta 23. Se monitorizó la deposición del pigmento en la ropa midiendo el % de reflectancia a 580 nm, R_{580} , y comparando con la ropa análoga lavada sin el pigmento.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla y se expresan como

ΔR_{580} donde $\Delta R_{580} = R_{580}(\text{control}) - R_{580}(\text{PV23})$

tela	ΔR_{580}
Algodón tejido	2,0
Algodón de punto	0,9
Polialgodón 65:35 tejido	8,0
Polialgodón 65:35 de punto	1,5
Poliéster tejido	0,6
Poliéster de punto	0,3
Nailon tejido	0,1
Nailon de punto	-0,5

El pigmento muestra una fuerte preferencia a depositarse sobre la tela de poliéster algodón (polialgodón) tejido.

Ejemplo 2

- 5 Se lavaron una carga mezclada de ropa de algodón tejido y ropa de poliéster:algodón 65:35 tejido junto con una proporción de licor con respecto a ropa de 40:1 con 2 g/l del polvo de lavado básico del ejemplo 1. La proporción en peso de algodón puro con respecto a tela de poliéster-algodón fue de 7:5. La ropa usada no contenía ningún agente fluorescente. El lavado duró 30 minutos a 20°C y se siguió con dos lavados y después secado. Al lavado se añadió:

- 10 (1) nada
(2) 100 ppb de violeta directo 9
(3) 2,5 ppm de pigmento violeta 23
(4) 100 ppb de violeta directo 9 + 2,5 ppm de pigmento violeta 23

- 15 Después del secado se midió el color de la ropa con un reflectómetro y se expresó como el valor de CIELAB delta E con relación a la ropa lavada sin ningún colorante ni pigmento. Los resultados se dan en la tabla a continuación. Los valores son el promedio de 2 experimentos.

- 20 Cuanto mayor sea el valor de delta E, mayor es el matizado de la ropa. En (2), el colorante violeta directo 9 da un matizado mayor al algodón. En (3), el pigmento violeta 23 da un matizado mayor al polialgodón. En (4), la combinación de colorante y pigmento da un matizado aproximadamente igual y potenciado de ambas telas.

Los resultados se muestran en la tabla a continuación.

Condiciones	Algodón	Polialgodón
(2)	2,4	1,0
(3)	0,7	1,6
(4)	3,5	3,1

- 25 Violeta directo 9 solo da una ΔE de 1,0 sobre polialgodón, pero en combinación con pigmento violeta 23 esta aumenta hasta 3,1.

Ejemplo 3

- 30 Un camisa tejida blanca de poliéster al 65%:algodón al 35% usada y lavada repetidamente (de Marks and Spencer, Reino Unido) se obtuvo de Equest (Newcastle, Reino Unido). Se cortó la camisa en partes y se lavaron 5 veces en un polvo de lavado básico que contenía un 18% de tensioactivo NaLAS, un 73% de sales (silicato, tri-poli-fosfato de sodio, sulfato, carbonato), un 3% de compuestos minoritarios incluyendo agente fluorescente y enzimas, el resto impurezas.

- 35 Se llevaron a cabo lavados a 20°C, con una proporción de licor con respecto a ropa de 30:1 durante 30 minutos y se siguió de 2 aclarados.

- 40 Se repitió el experimento con partes de la camisa separadas con diferentes niveles de pigmento violeta 23 añadido al licor de lavado. Después del secado, se midió el color de la ropa con un reflectómetro y se expresó como el valor de CIELAB delta E con relación a la parte de la ropa lavada sin ningún colorante ni pigmento. Los resultados se dan en la tabla a continuación.

Se encontró una respuesta a la dosis clara y un fortalecimiento con repetidos lavados.

- 45 Los resultados se muestran en la tabla a continuación.

Nivel PV23	Primer lavado	Segundo lavado	Tercer lavado	Cuarto lavado	Quinto lavado
0,15 ppm	1,1	1,3	1,9	2,8	5,9
0,6 ppm	2,4	3,2	5,1	6,5	8,8
1,2 ppm	5,2	7,5	9,8	11,6	15,5

Ejemplo 4

- 50 Se repitió el experimento 2 excepto porque se añadieron los siguientes pigmentos al lavado a un nivel de 4 ppm.

- (1) ninguno (control)
(2) Pigmento azul 15:1

(3) Pigmento azul 15:3

(4) Pigmento azul 29

Después del secado, se registraron los espectros de reflectancia de la ropa (UV-excluido) y se midió el % de reflectancia a 570 nm.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla y se expresan como

ΔR_{570} donde $\Delta R_{570} = R(\text{control})_{570} - R(\text{Pigmento})_{570}$

Los resultados se muestran en la tabla a continuación.

Condiciones	Algodón	Polialgodón
(2)	2,0	2,5
(3)	1,2	1. 6
(4)	0,1	0,7

Los pigmentos orgánicos se depositaron mejor que los inorgánicos. Todos mostraron mejor deposición sobre el polialgodón.

Ejemplo 5

Se repitió el experimento 2 usando los siguientes colorantes y pigmentos:

(1) ninguno (control)

(2) 2,5 ppm de pigmento violeta 23

(3) 0,2 ppm de azul ácido 98

(4) 2,5 ppm de pigmento violeta 23 + 0,2 ppm de azul ácido 98

Después del secado, se registraron los espectros de reflectancia de la ropa (UV-excluido) y se midió el % de reflectancia a 570 nm.

Los resultados se muestran en la tabla a continuación y se expresan como ΔR_{570} donde $\Delta R_{570} = R(\text{control})_{570} - R(\text{Pigmento/colorante})_{570}$. Una ΔR_{570} mayor indica más deposición.

Los resultados se muestran en la tabla a continuación.

Condiciones	Algodón	Polialgodón
(2)	-0,2	2,9
(3)	3,3	0,8
(4)	3,5	3,5

El azul ácido 98 se deposita bien sobre algodón tejido, pero mal sobre polialgodón tejido. El pigmento violeta 23 se deposita bien sobre polialgodón tejido, pero mal sobre algodón tejido.

La combinación de pigmento violeta 23 y azul ácido 98 da deposición y matizado buenos a ambas telas.

Nótese que en la tabla se deben intercambiar la condición (2) y (3). El azul ácido 98 solo da una ΔR_{570} de 0,5 sobre polialgodón, cuando se usa en combinación con pigmento violeta 23 esta aumenta hasta 3,5.

Ejemplo 6

Se lavaron diez veces diferentes telas de forma separada a 20°C, con una proporción de licor con respecto a ropa de 25:1 durante 30 minutos, en 2 g/l de un polvo de lavado de base que contiene un 18% de tensioactivo NaLAS, un 73% de sales (silicato, tri-poli-fosfato de sodio, sulfato, carbonato), un 3% de componentes secundarios incluyendo agentes fluorescentes y enzimas, el resto impurezas. Después del lavado, se aclaró la ropa 2 veces, después se secó. Se repitió el experimento pero con la adición de un sistema de 3 matizados

(a) 0,0004 % en peso de violeta directo 9

(b) 0,003 % en peso de violeta solvente 13

(c) 0,0004 % en peso de violeta directo 9 + 0,001 % en peso de violeta solvente 13 + 0,002 % en peso de pigmento violeta 23

a la formulación.

Se midió el color de la ropa usando un reflectómetro (UV-excluido) y se expresó como los valores de CIE LAB.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla y se expresan como

- 5 $\Delta b^* = b^* (\text{control}) - b^* (\text{matizado})$, una Δb^* mayor o igual a 0,3 se toma como significativa.

10

	(a)	(b)	(c)
Polialgodón tejido 50/50	0,4	0,1	3,5
Polialgodón tejido 65/35	0,7	0,3	1,2
Polialgodón de punto 65/35	1,1	0,5	2,1
Algodón de punto	2,6	0,1	2,8
Rizo de algodón	2,0	0,0	2,2
Poliéster tejido	0,0	0,5	0,8
Nailon/Elastano	0,1	0,8	2,0
Algodón/Elastano	1,6	0,9	2,6
Polialgodón 65/35 cortado de una camisa	0,3	0,2	1,6

Para las telas mostradas en negrita, la adición de pigmento violeta 23 aumenta considerablemente Δb^* más de lo que se esperaría de la adición de (a) y (b).

- 15 **Formulaciones de colada ejemplares A, B,C, D**

Formulación	A	B	C	D
NaLAS	15	20	10	12
NI (7EO)	-	-	-	8
Tripolifosfato de Na	7	15	-	-
Jabón	-	-	-	1
Zeolita A24	-	-	-	17
Silicato de sodio	5	4	5	1
Carbonato de sodio	23	20	30	20
Sulfato de sodio	40	30	40	20
Carboximetilcelulosa	0,2	0,3		0,5
Percarbonato	2	3	-	10
TAED	0,5	0,8	-	4
Proteasa	0 .005	0,01	-	0,005
Amilasa	0,001	0,003	-	-
Celulasa	-	0,003	-	-
Agente fluorescente	0,1	0,15	0,05	0,3

ES 2 372 328 T3

(continuación)

Formulación	A	B	C	D
Pigmento violeta 23	0,002	0,008	0,0015	0,001
Azul ácido 98	0 .002	-	0,002	
Violeta directo 9	0,0002	0,0008	-	0,0004
Violeta directo 99	—	-	0,0004	-
Violeta solvente 13	0 .002	0,002	0	0 .001
Fotoblanqueador de ftalocianina de Zn sulfonada	0,002	0,004		
Agua/impurezas/componentes secundarios	resto	resto	resto	resto

REIVINDICACIONES

1. Composición de detergente de colada que comprende:

(a) desde un 2 hasta un 90 % de un tensioactivo;

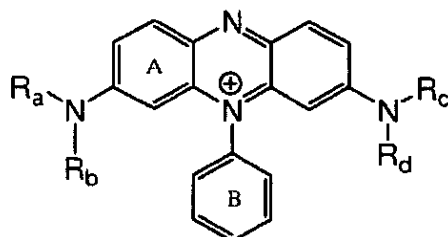
(b) desde un 0,0001 hasta un 0,5% de un pigmento orgánico azul o de un pigmento orgánico violeta; y,

(c) al menos de un 0,0001 a un 0,05% de un colorante orgánico seleccionado entre:

colorantes directos azules o violetas; colorantes hidrófobos azules o violetas; colorante reactivo azul o violeta;

colorante básico azul o violeta; conjugado de colorantes azules o violetas; y

colorante ácido seleccionado entre: (i) colorantes de azina, en los que el colorante tiene la siguiente estructura de núcleo:



en la que R_a , R_b , R_c y R_d , se seleccionan entre: H, una cadena de alquilo C1-C7 lineal o ramificada, un bencilo, un fenilo y un naftilo;

el colorante está sustituido con al menos un grupo SO_3^- o $-COO^-$; el anillo b no lleva un grupo cargado negativamente ni una sal del mismo;

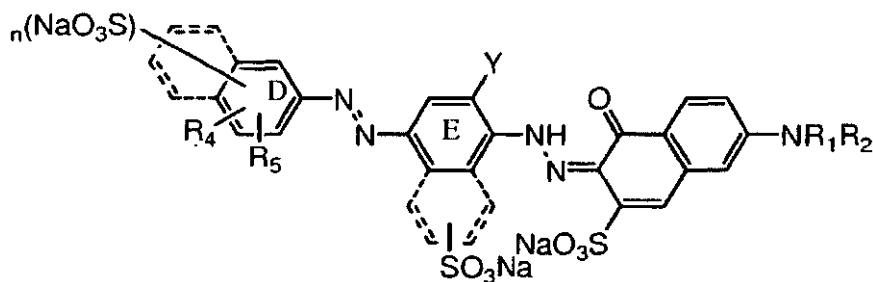
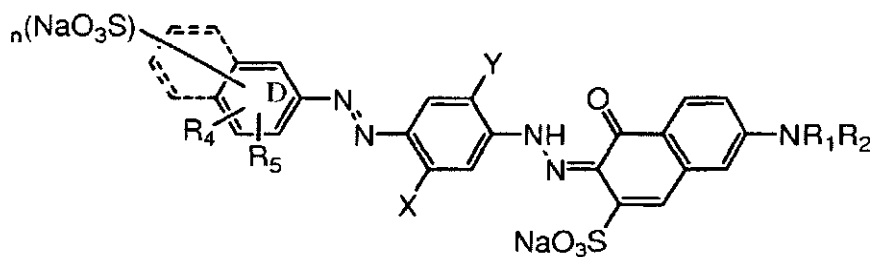
y el anillo A puede estar adicionalmente sustituido para formar un naftilo;

el colorante está opcionalmente sustituido por grupos seleccionados entre: amina, metilo, etilo, hidroxilo, metoxi, etoxi, fenoxi, Cl, Br, I, F, y NO_2 y,

(ii) violeta ácido 17, violeta ácido 50, negro ácido 1, rojo ácido 51, rojo ácido 17 y azul ácido 29.

2. Composición de detergente de colada de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el pigmento orgánico se selecciona entre: pigmento violeta 1, 1:1, 1:2, 2, 3, 5:1, 13, 23, 25, 27, 31, 37, 39, 42, 44, 50 y pigmento azul 1, 2, 9, 10, 14, 18, 19, 24:1, 25, 56, 60, 61, 62, 66, 75, 79 y 80.

3. Composición de detergente de colada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende un colorante directo de la siguiente estructura:



en la que:

los anillos D y E pueden ser independientemente naftilo o fenilo como se muestra;

R_1 se selecciona entre: hidrógeno y alquilo C1-C4; R_2 se selecciona entre: hidrógeno, alquilo C1-C4, fenilo sustituido o no sustituido y naftilo sustituido o no sustituido;

R_3 y R_4 se seleccionan independientemente entre: hidrógeno y alquilo C1-C4;

X e Y se seleccionan independientemente entre: hidrógeno, alquilo C1-C4 y alcoxi C1-C4; y, n es 0, 1 ó 2.

4. Composición de detergente de colada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende un colorante hidrófobo.
- 5 5. Composición de detergente de colada de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el colorante hidrófobo se selecciona entre: violeta solvente 13, violeta disperso 27, violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 63 y violeta disperso 77.
- 10 6. Composición de detergente de colada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende un colorante ácido.
- 15 7. Composición de detergente de colada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende un colorante directo seleccionado entre: violeta directo 7, violeta directo 9, violeta directo 11, violeta directo 26, violeta directo 31, violeta directo 35, violeta directo 40, violeta directo 41, violeta directo 51 y violeta directo 99.
- 20 8. Composición de detergente de colada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición comprende un pigmento orgánico seleccionado entre: pigmento violeta 3, 13, 23, 27, 37, 39, pigmento azul 14, 25, 66 y 75.
- 25 9. Composición de detergente de colada de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el pigmento orgánico es pigmento violeta 23.
- 30 10. Composición de detergente de colada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el pigmento orgánico tiene un tamaño en el intervalo de desde 0,02 hasta 10 micrómetros.
- 35 11. Procedimiento doméstico de tratamiento de un textil, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
(i) tratar un textil con una solución acuosa de la composición de detergente de colada, como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10; comprendiendo la solución acuosa de desde 1 ppb hasta 5 ppm del pigmento, y de desde 1 ppb hasta 1 ppm de al menos otro colorante seleccionado entre: colorantes hidrófobos, colorantes ácidos y colorantes directos; y, de desde 0,2 g/l hasta 3 g/l de un tensioactivo; y,
(ii) aclarar y secar el textil.
- 40 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que un pigmento está presente en el intervalo de desde 10 ppb hasta 200 ppb.
- 45 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, en el que un colorante directo está presente en el intervalo de desde 2 ppb hasta 40 ppb.
14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 13, en el que el colorante ácido está presente en el intervalo de desde 10 ppb hasta 200 ppb.
15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 ó 14, en el que el colorante hidrófobo está presente en el intervalo de desde 10 ppb hasta 200 ppb.