

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 920**

51 Int. Cl.:  
**C11D 3/40** (2006.01)  
**C09B 44/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08869523 .4**  
96 Fecha de presentación: **17.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2227533**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2010**

54 Título: **Composición matizante**

30 Prioridad:  
**11.01.2008 EP 08150172**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.04.2012**

73 Titular/es:  
**Unilever N.V.**  
**Weena 455**  
**3012 AL Rotterdam, NL**

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

74 Agente/Representante:  
**Linage González, Rafael**

ES 2 378 920 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición matizante

**Campo de la invención**

5

La presente invención se refiere a la aplicación de tintes a tejidos.

**Antecedentes de la invención**

10

Muchas prendas de vestir se amarillean después de varios ciclos de puesta y lavado, reduciéndose el valor estético de la prenda. Con el fin de mantener la apariencia blanca pueden usarse tintes matizantes. Para las principales aplicaciones de lavado éstos son preferiblemente tintes violetas. Habitualmente se han usado tintes violetas directos tales como violeta directo 9 ó 99. Los tintes directos se intensifican después de varios lavados, con lo que puede obtenerse como resultado un color azul o violeta fuerte en la prenda de vestir. Para que este matizado sea aceptable deben usarse niveles más bajos de tinte, reduciendo los beneficios.

15

El documento WO 2007/084729, de Proctor and Gamble, divulga el uso de tintes de tiazolio en formulaciones de lavado como agentes matizantes que no se intensifican al cabo de varios lavados.

20

El documento WO 2007/087252, de Millican, divulga el uso de tintes de tiazolio en formulaciones de lavado como agentes matizantes que no se intensifican al cabo de varios lavados.

**Sumario de la invención**

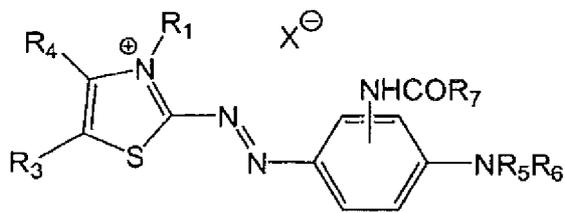
25

Hemos hallado que los tintes de tiazolio sustituidos con amida de ácido alquílico ofrecen un rendimiento mejor en aplicaciones de colada que los divulgados en los documentos WO 2007/084729 y WO 2007/087252.

En una realización, la presente invención proporciona una composición de tratamiento de colada que comprende:

30

(i) del 2 al 70 % en peso de un tensioactivo y del 0,0001 al 0,1 % en peso de un tinte de tiazolio de la fórmula siguiente:



35

en la que R<sub>1</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o lineal;

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre H, CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o

40

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> están unidos formando un anillo de benceno;

R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre: H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o lineal, pudiendo estar la cadena del grupo alquilo sustituida con grupos OH, fenilo, COR<sub>7</sub>, CH<sub>2</sub>Ph, (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H

45

siendo n de 2 a 5;

R<sub>7</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o lineal; y

X es un anión negativo.

50

La presente invención se extiende a tintes de tiazolio sustituidos con una amida de ácido alquílico, en particular en los que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan entre H, CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

En otra realización de la presente invención se proporciona un procedimiento doméstico de tratamiento de un producto textil, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

55

(i) tratar un producto textil con una solución acuosa de un tinte de tiazolio, comprendiendo la solución acuosa de 1 ppm a 1 ppm del tinte de tiazolio y de 0 ppm a 1 ppm de otro tinte o pigmento seleccionado entre: pigmentos, tintes hidrófobos y tintes directos; y de 0,0 g/l a 3 g/l de un tensioactivo; y

60

(ii) aclarar y secar el producto textil.

Preferiblemente la solución acuosa contiene de 10 a 300 ppm del tinte de tiazolio.

**Descripción detallada**

La síntesis de tintes de tiazolio se describe en los documentos WO 2007/084729 y WO 2007/087252. Es un asunto rutinario variar los sustituyentes con el fin de lograr los tintes de tiazolio que se usan en la presente invención.

- 5 Preferiblemente R<sub>1</sub> se selecciona entre CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, siendo del modo más preferido CH<sub>3</sub>.
- Preferiblemente R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan entre: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y H. Del modo más preferido R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son H.
- 10 Preferiblemente R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre: un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en el que la cadena puede estar sustituida con grupos OH y (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H, siendo n de 2 a 5. Del modo más preferido R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H, siendo n igual a 2.
- Preferiblemente R<sub>7</sub> se selecciona entre CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, siendo del modo más preferido CH<sub>3</sub>.
- 15 X<sup>-</sup> no es un aspecto esencial de la presente invención y puede variar ampliamente. X<sup>-</sup> puede ser un anión tal como RCOO<sup>-</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, RSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> o I<sup>-</sup>, siendo R hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente X<sup>-</sup> se selecciona entre: CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>.
- 20 La amida de ácido alquílico (NHCOR<sub>7</sub>) del grupo fenilo está del modo más preferido en posición orto con respecto al enlace azoico tal como se encuentra en los ejemplos de la presente invención. Los tintes de tiazolio T1 y T6, tal como se encuentran en los ejemplos de la presente invención, son tintes preferidos.
- 25 El tinte de tiazolio está presente en la formulación, preferiblemente, en un porcentaje del 0,0005 al 0,005 % en peso.
- En formulación en gránulos el tinte de tiazolio está granulado preferiblemente con un componente ácido para reducir la hidrólisis en almacenamiento tal como se divulga en el documento W02007/039042 (Unilever).
- 30 En formulación en gránulos se prefiere que el tinte de tiazolio esté presente en los gránulos en cantidades inferiores al 0,4 % en peso, más preferiblemente inferiores al 0,1 % en peso, para reducir la formación de manchas.
- Se prefiere que esté presente en el gránulo que contiene el tinte de tiazolio un producto no iónico para reducir la formación de manchas.
- 35 En una realización preferida de la presente invención la formulación de lavado principal contiene además tintes matizantes seleccionados a partir de tintes hidrófobos, del modo más preferido violeta disperso 26, violeta disperso 28, violeta disperso 77, violeta solvente 13 o violeta disperso 27. Estos tintes proporcionan beneficios a fibras sintéticas tales como elastano y poliéster. Los tintes hidrófobos son preferiblemente azules o violetas.
- 40 Cuando hay presencia de tintes hidrófobos, éstos están presentes en una cantidad del 0,0001 al 0,1 % en peso y del modo más preferido en una cantidad del 0,0005 al 0,005 % en peso.
- En una realización preferida de la presente invención, la formulación principal de lavado contiene además tintes matizantes seleccionados entre tintes violetas directos.
- 45 En la presente realización el tinte de tiazolio proporciona un matizado en unos pocos lavados que es visible y atractivo. El efecto del tinte directo sólo se hace visible después de múltiples lavados y sirve para contrarrestar el amarilleo a largo plazo.
- 50 De este modo puede proporcionarse al consumidor tanto un rejuvenecimiento como un mantenimiento de la blancura.
- Tintes hidrófobos
- 55 Los tintes hidrófobos se definen como compuestos orgánicos con un coeficiente de extinción máximo superior a 1000 l/mol/cm en el intervalo de longitud de onda de 400 a 750 nm y que no se cargan en solución acuosa a un pH en el intervalo de 7 a 11. Los tintes hidrófobos carecen de grupos solubilizantes polares. En particular, el tinte hidrófobo no contiene ningún grupo ácido sulfónico, ácido carboxílico o amonio cuaternario. El cromóforo del tinte se selecciona preferiblemente del grupo que comprende: cromóforos azoicos; de antraquinona; de ftalocianina; de benzodifuranos; de quinoftalonas; de azotiofenos; de azobenzotioazoles y de trifenilmetano. Los más preferidos son los cromóforos de tintes azoicos y de antraquinona.
- Muchos ejemplos de tintes hidrófobos se encuentran en las clases de tintes solventes y dispersos.
- 65 El matizado de prendas blancas puede realizarse con cualquier color, dependiendo de la preferencia del consumidor. Son matices particularmente preferidos azul y violeta, siendo el más preferiblemente el violeta, y consecuentemente los tintes o mezclas de tintes preferidos son las que proporcionan un matiz azul o violeta sobre el blanco.
- 70 Están disponibles una amplia variedad de tintes solventes y dispersos adecuados. No obstante, estudios toxicológicos detallados han demostrado que unos cuantos de dichos tintes son posiblemente carcinógenos, por ejemplo el azul disperso 1. Dichos tintes no son preferidos. Pueden seleccionarse tintes más adecuados a partir de los tintes solventes y dispersos que se usan en productos cosméticos. Por ejemplo los que enumera la Unión Europea en la directiva 76/768/EEC, anexo IV, parte 1. Por ejemplo, violeta disperso 27 y violeta solvente 13.
- 75 Los tintes azoicos hidrófobos preferidos para el uso en la presente invención son: violeta disperso 2, 3, 5, 6, 7, 9, 10,

12, 13, 16, 24, 25, 33, 39, 42, 43, 45, 48, 49, 50, 53, 54, 55, 58, 60, 63, 66, 69, 75, 76, 77, 62, 86, 88, 91, 92, 93, 93:1, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 102, 103, 104, 106 o 107 y violeta Dianix® cc,

5 Los tintes de antraquinona hidrófobos preferidos para el uso en la presente invención son: violeta solvente 11, 13, 14, 15, 15, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 26, 37, 38, 40, 41, 42, 45, 48, 59; azul solvente 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 35, 36, 40, 41, 45, 59, 59:1, 63, 65, 68, 69, 78, 90; violeta disperso 1, 4, 8, 11, 11:1, 14, 15, 17, 22, 26, 27, 28, 29, 34, 35, 36, 38, 41, 44, 46, 47, 51, 56, 57, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 70, 71, 72, 78, 79, 81, 83, 84, 85, 87, 89, 105;

10 Otros tintes preferidos (no azoicos) (no de antraquinona) hidrófobos para el uso en la presente invención son: violeta solvente 8, Lumogen F azul 650 y Lumogen F violeta 570.

El más preferido es el violeta solvente 13.

### 15 Pigmentos

En "Industrial Organic Pigments", Wiley VCH 2004, por W. Herbst y K. Hunger, se describen pigmentos orgánicos. Los tintes son compuestos químicos orgánicos que son solubles en su medio de aplicación. Los pigmentos son partículas inorgánicas u orgánicas que son insolubles en su medio de aplicación.

20 Los pigmentos proporcionan también color a la formulación y efectos matizantes a prendas tanto sintéticas como celulósicas.

25 Cuando hay presencia de pigmentos, éstos están presentes preferiblemente en una cantidad del 0,0001 al 0,1 % en peso, preferiblemente del 0,0005 al 0,005 % en peso.

Pueden usarse pigmentos inorgánicos tales como pigmento azul 29 o pigmento violeta 15, no obstante son preferidos los pigmentos orgánicos.

30 Pigmentos preferidos son los pigmentos azules 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, 29, 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 los pigmentos violetas 1, 1:1, 1:2, 2, 3, 3:1; 3:3, 3:4, 5, 5:1, 7:1, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 23, 25, 27, 28, 29, 31, 32, 35, 37, 39, 41, 42, 43, 44, 45, 47, 48, 50, 54, 55 y 56

35 Pigmentos orgánicos más preferidos son los pigmentos violetas 1, 1:1, 1:2, 2, 3, 5:1, 13, 23, 25, 27, 31, 37, 39, 42, 44, 50 y los pigmentos azules 1, 2, 9, 10, 14, 18, 19, 24:1, 25, 56, 60, 61, 62, 66, 75, 79 y 80.

Pigmentos más preferidos son los pigmentos violetas 3, 13, 23, 27, 37, 39 y los pigmentos azules 14, 25, 66 y 75.

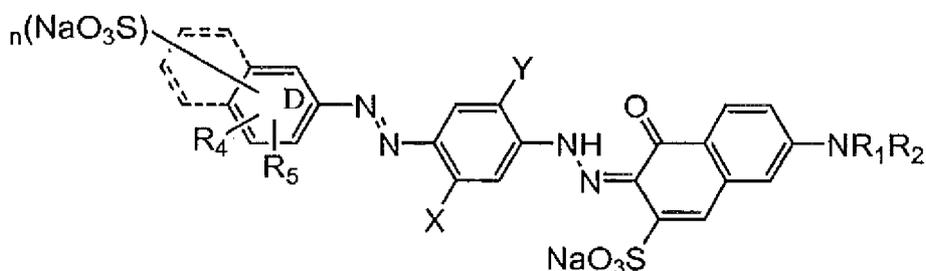
40 El más preferido es el pigmento violeta 23.

### Tinte directo

45 Cuando está presente un tinte violeta directo o azul directo, éste está presente preferiblemente en una cantidad del 0,00001 al 0,001 % en peso, preferiblemente del 0,0005 al 0,0003 % en peso.

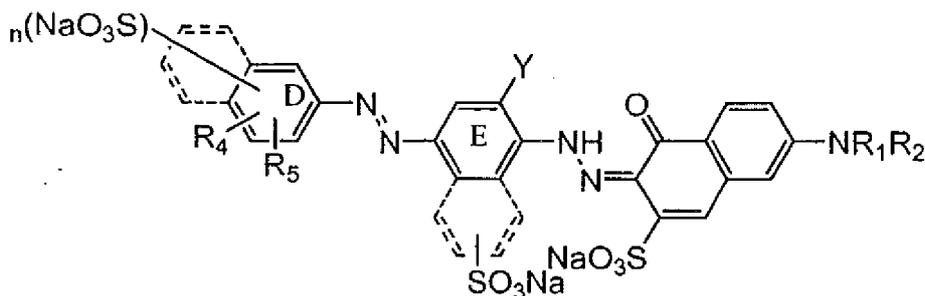
50 Se prefieren los tintes violetas directos y azules directos. Preferiblemente el tinte es un tinte bis-azoico o tris-azoico. Los tintes a base de bencideno carcinógeno no son preferidos. Pueden usarse tintes que contienen bis-azo cobre tales como violeta directo 66.

El tinte directo más preferido es un violeta directo de las estructuras siguientes:



55

o



en las que:

- 5 los anillos D y E pueden ser independientemente naftilo o fenilo tal como se muestra;
- R<sub>1</sub> se selecciona entre: hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, siendo preferiblemente hidrógeno;
- 10 R<sub>2</sub> se selecciona entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo sustituido o no sustituido y naftilo sustituido o no sustituido, siendo preferiblemente fenilo;
- R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre: hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente entre hidrógeno o metilo;
- 15 X e Y se seleccionan independientemente entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; preferiblemente el tinte presenta X = metilo e Y = metoxi y n es 0, 1 ó 2, preferiblemente 1 ó 2.

Los tintes preferidos 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.

20

#### Tensioactivo

25 La composición comprende del 2 al 70 % en peso de un tensioactivo, del modo más preferido del 10 al 30 % en peso. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema de tensioactivos pueden elegirse entre los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents" Vol. 1, por Schwartz y Perry, Interscience 1949, Vol. 2 por Schwartz, Perry y Berch, Interscience 1958, en la edición actual de "McCutcheon's Emulsifiers and Detergents" publicada por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª edición, Carl Hauser Verlag, 1981. Preferiblemente, los tensioactivos que se usan están saturados.

30 Los compuestos detergentes no iónicos que pueden usarse 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, amidas o alquilfenoles con óxidos de alquileo, especialmente óxido de etileno bien solo o bien con óxido de propileno. Compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de alquil C<sub>6</sub> a C<sub>22</sub>-fenol-óxido de etileno, generalmente de 5 a 25 EO, es decir, de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes alifáticos C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> primarios o secundarios, lineales o ramificados, con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 EO.

35 Compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son habitualmente sales de metal alcalino hidrosolubles de sulfatos y sulfonatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen de aproximadamente 8 a 40 aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo de forma que incluya la porción alquilo de radicales acilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes C<sub>8</sub> a C<sub>18</sub> superiores producidos, por ejemplo, a partir de aceite de cebo o de coco, alquil C<sub>9</sub> a C<sub>20</sub>-bencenosulfonatos de sodio y potasio, en particular alquil C<sub>10</sub> a C<sub>15</sub> lineal secundario-bencenosulfonatos de sodio; y alquilgliceril-eter-sulfatos de sodio, especialmente los éteres de 45 alcoholes superiores derivados de aceite de sebo o coco y alcoholes sintéticos derivados de petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquil C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub>-bencenosulfonatos de sodio y alquil C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>-sulfatos de sodio. También pueden usarse tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia al desalado, los tensioactivos de poliglucósidos de alquilo descritos en el 50 documento EP-A-070 074 y monoglucósidos de alquilo.

Los sistemas tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos detergentes aniónicos con no iónicos, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos indicados en el documento EP-A-346 995 (Unilever). Especialmente preferido es el sistema tensioactivo que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub> con un etoxilato de alcohol primario C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub> con 3 a 7 EO.

55

El detergente no iónico está preferiblemente presente en cantidades superiores al 10 %, por ejemplo del 25 al 90 % en peso del sistema tensioactivo. Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes, por ejemplo, en cantidades en el intervalo de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 40 % en peso del sistema tensioactivo.

60 En otro aspecto que es también preferido el tensioactivo puede ser un compuesto catiónico, de tal modo que la

formulación sea un suavizante de tejidos.

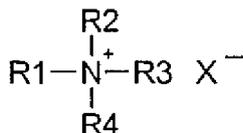
Compuesto catiónico

5 Cuando la presente invención se usa como suavizante de tejidos necesita contener un compuesto catiónico.

Los más preferidos son los compuestos de amonio cuaternario.

10 Es ventajoso que el compuesto de amonio cuaternario sea un compuesto de amonio cuaternario que tenga al menos una cadena de alquilo C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>.

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



15 en la que R<sub>1</sub> es una cadena de alquilo o alqueno C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre cadenas de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y X<sup>-</sup> es un anión compatible. Un compuesto preferido de este tipo es el compuesto de amonio cuaternario bromuro de cetil-trimetil-amonio cuaternario.

20 Una segunda clase de materiales para el uso en la presente invención son los amonios cuaternarios de las estructuras anteriores en las que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente entre cadenas de alquilo o alqueno C<sub>12</sub> a C<sub>22</sub>; R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre cadenas de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y X<sup>-</sup> es un anión compatible.

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

Otros compuestos de amonio cuaternario adecuados se divulgan en el documento EP 0 239 910 (Proctor and Gamble)

30 Se prefiere que la relación de compuesto catiónico respecto a tensioactivo no iónico sea de 1:100 a 50:50, más preferiblemente de 1:50 a 20:50.

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

El material suavizante está presente preferiblemente en una cantidad del 2 al 60 % en peso de la composición total, más preferiblemente del 2 al 40 %, del modo más preferido del 3 al 30 % en peso.

40 La composición comprende opcionalmente una sílica.

Coadyuvantes de agua o agentes complejantes:

45 Los materiales coadyuvantes de agua pueden seleccionarse entre 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales precipitantes, 3) materiales intercambiadores de iones de calcio y 4) mezclas de los mismos.

Los ejemplos de materiales coadyuvantes de agua secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos tales como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos tales como ácido etilendiaminotetraacético.

50 Los ejemplos de materiales coadyuvantes de agua precipitantes incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio.

55 Los ejemplos de materiales coadyuvantes de agua intercambiadores de iones de calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos insolubles en agua cristalinos o amorfos de los que las zeolitas son los representantes mejor conocidos, por ejemplo zeolita A, zeolita B (también conocida como zeolita P), zeolita C, zeolita X, zeolita Y y también la zeolita de tipo P tal como se describe en el documento EP-A-0.384.070.

60 La composición puede contener también del 0 al 65 % en peso de un coadyuvante de agua o agente complejante tal como ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriamino-pentaacético, ácido alquil- o alquenoil-succínico, ácido nitriltriácético o los otros coadyuvantes de agua mencionados más adelante. Muchos coadyuvantes de agua son también agentes estabilizantes de lejía debido a su capacidad para complejar iones metálicos.

Zeolita y carbonato (carbonato incluye bicarbonato y sesquicarbonato) son los coadyuvantes de agua preferidos.

65 La composición puede contener como coadyuvante de agua un aluminosilicato cristalino, preferiblemente un aluminosilicato de metal alcalino, más preferiblemente un aluminosilicato de sodio. Éste está habitualmente presente en una cantidad inferior al 15 % en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:



en la que M es un catión monovalente, preferiblemente sodio. Estos materiales contienen algo de agua enlazada y son necesarios para tener una capacidad de intercambio de iones de calcio de al menos 50 mg de CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio contienen de 1,5 a 3,5 unidades de SiO<sub>2</sub> en la fórmula anterior. Pueden prepararse fácilmente mediante reacción entre silicato de sodio y aluminato de sodio, tal como se describe ampliamente en la bibliografía. La relación de tensioactivos con respecto a aluminosilicatos (si están presentes) es preferiblemente de 5:2, más preferiblemente superior a 3:1.

Alternativa o adicionalmente a los coadyuvantes de agua de aluminosilicato pueden usarse coadyuvantes de agua de fosfato. En esta técnica el término "fosfato" abarca especies difosfato, trifosfato y fosfonato. Otras formas de coadyuvantes de agua incluyen silicatos tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos estratificados (por ejemplo SKS-6 de Hoechst). Preferiblemente la formulación de detergente de colada es una formulación de detergente de colada no formada con fosfato, es decir, contiene menos del 1 % de fosfato.

#### Agente fluorescente

La composición contiene preferiblemente un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes son bien conocidos y muchos de dichos agentes fluorescentes están disponibles comercialmente. Habitualmente estos agentes fluorescentes se añaden y se usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total del agente fluorescente o de los agentes fluorescentes que se usan en la composición es generalmente del 0,005 al 2 % en peso, más preferiblemente del 0,01 al 0,1 % en peso. Las clases preferidas de agentes fluorescentes son: Compuestos de diestiril-bifenilo, por ejemplo Tinopal (marca comercial) CBS-X, compuestos de ácido diamino-estilbeno-disulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca comercial) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN. Los agentes fluorescentes preferidos son: sodio-2-(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol-[1,2-d]triazol, 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-morpholino-1,3,5-triazin-2-il)-3-amino)-estilbeno-2,2'-disulfonato de disodio y disodio-4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo.

#### Perfume

Preferiblemente la composición comprende un perfume. El perfume se encuentra preferiblemente en el intervalo del 0,001 al 3 % en peso, del modo más preferido del 0,1 al 1 % en peso. En la guía del comprador CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (Asociación de cosmética, productos de baño y fragancias) 1992 International Buyers Guide, publicada por CFTA Publications y el directorio del comprador de productos químicos QPD 1993 Chemicals Buyers Directory, 80ª edición anual, publicado por Schnell Publishing Co. se proporcionan muchos ejemplos adecuados de perfumes.

Es normal que estén presentes en la formulación una pluralidad de componentes de perfume. Se prevé que en las composiciones de la presente invención haya cuatro o más, preferiblemente cinco o más, más preferiblemente seis o más, o incluso siete o más componentes de perfume diferentes.

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

Los perfumes y las notas de salida pueden usarse para indicar los beneficios de blancura de la invención.

Se prefiere que la composición de tratamiento de colada no contenga una lejía de peróxigeno, por ejemplo percarbonato de sodio, perborato de sodio y perácido.

#### Polímeros

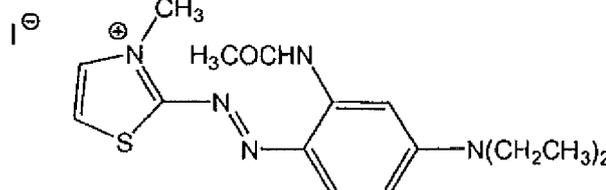
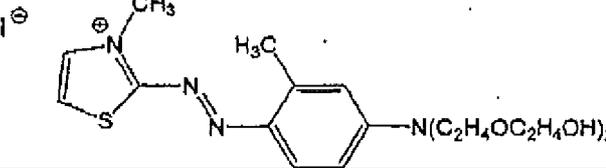
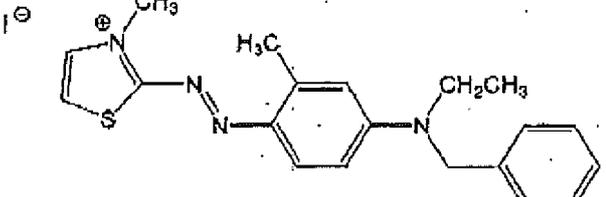
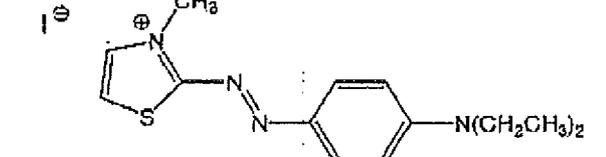
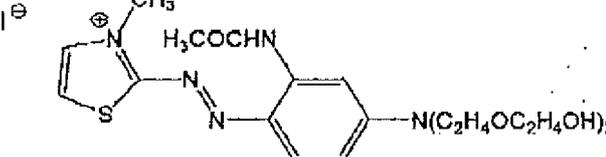
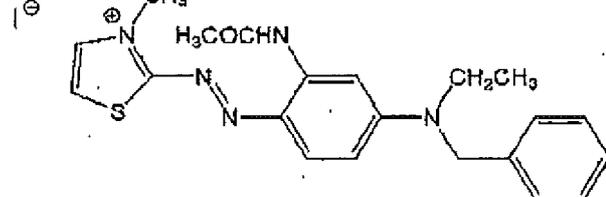
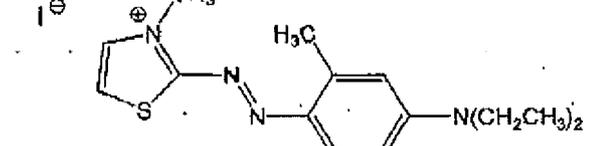
La composición puede comprender uno o varios polímeros. Ejemplos son carboximetilcelulosa, polietilenglicol, poli(alcohol vinílico), policarboxilatos tales como poliacrilatos, copolímeros de ácido maleico/ácido acrílico y copolímeros de lauril-metacrilato/ácido acrílico.

Los polímeros que están presentes para evitar la deposición del tinte, por ejemplo polivinilpirrolidona, poli(N-óxido de vinilpiridina) y polivinilimidazol, están preferiblemente ausentes de la formulación.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Ejemplos

Los tintes de tiazolio siguientes se sintetizaron y usaron para ejemplificar las ventajas de la presente invención:

CÓDIGO	ESTRUCTURA
T1	
T2 comparativo	
T4 comparativo	
T5 comparativo	
T6	
T7	
T8 comparativo	

**Ejemplo 1**

5 Los tintes de tiazolio sintetizados se analizaron para evaluar los beneficios del matizado lavando por separado ropas de algodón a temperatura ambiente, con 2,0 g/l de un polvo de lavado base que contenía: el 18 % de NaLAS, el 73 % de sales (silicato, tri-poli-fosfato de sodio, sulfato, carbonato), el 3 % de productos secundarios, agentes fluorescentes y enzimas, impurezas remanentes y agua. Se usó una relación de licor con respecto a la ropa de 30:1, los lavados duraron 30 minutos y se realizaron con y sin la adición de 200 partes por mil millones de tinte matizante.

10 Después del lavado, las prendas se aclararon y se secaron. El color de la ropa se analizó después usando un reflectómetro (UV excluida para todas las mediciones) y el resultado se expresó como el valor de  $\Delta E$  con relación a la ropa lavada sin tinte. El color de la ropa se expresó en el espacio de color CIELAB como el ángulo de tono.

Los tintes analizados y los resultados se proporcionan en la tabla siguiente para algodón.

15

Tinte	Ángulo de tono	$\Delta E$
<b>T1</b>	<b>289</b>	<b>9,1</b>
T5	274	6,5
T8	271	4,0
<b>T6</b>	<b>280</b>	<b>7,7</b>
T2	264	4,6
<b>T7</b>	<b>279</b>	<b>7,3</b>
T4	264	2,8

5 Tal como puede desprenderse de los resultados, los tintes con la sustitución  $\text{NHCOCH}_3$  (T1, T6, T7) proporcionan más color a la ropa, tan como indican sus elevados valores de  $\Delta E$ . También proporcionan un matiz violeta auténtico a la ropa con ángulos de tono de 279 a 289.

10 Los efectos óptimos del matizado se obtienen con ángulos de tono de 275-300. El tinte matizante que se usa normalmente, violeta directo 9, proporciona un ángulo de matizado de 288 en análisis comparables.

## Ejemplo 2

### Ejemplos de formulaciones de colada en gránulos A, B, C, D

15

Formulación	A	B	C	D
NaLAS	15	20	10	14
NI (7EO)	-	-	-	10
Tripolifosfato de Na	-	15	-	-
Jabón	-	-	-	2
Zeolita A24	7	-	-	17
Silicato de sodio	5	4	5	1
Carbonato de sodio	25	20	30	20
Sulfato de sodio	40	33	40	22
Carboximetilcelulosa	0,2	0,3	-	0,5
Cloruro de sodio	-	-	-	5
Lipasa	0,005	0,01	-	0,005
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
Violeta directo 9	0,0002	0,00015	-	0,0001
Violeta solvente 13	-	0,002	-	0,001
Tinte de tiazolio T1	0,002	0,0005	0,002	0,001
Fotoblanqueador de ftalocianina de Zn sulfonada	0,002	0,004	-	-
Agua/impurezas/compuestos secundarios	restos	restos	restos	restos

20 Los niveles de enzimas se proporcionan como porcentaje de enzimas puras. Los niveles de violeta directo 9, violeta solvente 13 y fotoblanqueador de ftalocianina de Zn sulfonada se dan como tinte puro. NI (7EO) se refiere a  $\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , siendo R una cadena de alquilo de  $\text{C}_{12}$  a  $\text{C}_{15}$  y n igual a 7.

25 Las formulaciones se preparan añadiendo violeta directo 9, violeta ácido 7 y el fotoblanqueador de ftalocianina de Zn sulfonada en la suspensión que se seca después mediante pulverización. Alternativamente, los tintes y el fotoblanqueador pueden añadirse mediante gránulos de  $\text{MgSO}_4$  dosificados posteriormente.

El violeta solvente 13 se disolvió en un tensioactivo no iónico (7EO) y se granuló en arcilla bentonita proporcionando un gránulo que contenía el 0,2 % en peso de tinte. Éste se dosificó posteriormente a la formulación.

30 El tinte de tiazolio se incorporó en dos días mediante cogramulación con violeta solvente 13 con un aglutinante ácido (Sokalan CP13) y mezclando con un compuesto no iónico de 30 EO, granulando después con sulfato de sodio y un aglutinante ácido.

**Ejemplo 3**

Se crearon las formulaciones de colada líquida de ejemplo siguientes.

Formulación	A	B	C	D
NaLAS	14	10	15	21
NI (7EO)	10	5	21	15
SLES (3EO)	7	10	7	-
Jabón	2	4	1	0
Acido cítrico	1	1	-	1
Glicerina	0	1	5	0
Propilenglicol	5	3	0	4
Cloruro de sodio	1	-	-	-
Polímeros amino etoxilados	0,5	1	-	-
Trietanolamina	0	0,5	3	1
Perfume	0,2	0,1	0,3	0,4
Agente fluorescente	0,05	0,1	0,15	0,2
Proteasa	0,005	0,01	-	0,005
Amilasa	0,001	0,003	-	-
Lipasa	-	0,003	-	-
Agente fluorescente	0,1	0,15	0,05	0,3
Tinte de tiazolio T1	0,002	0,003	0,0005	-
Tinte de tiazolio T6	0,001	-	-	0,001
Violeta solvente 13	-	0,002	0	0,001
Agua/impurezas/compuestos secundarios	restos	restos	restos	restos

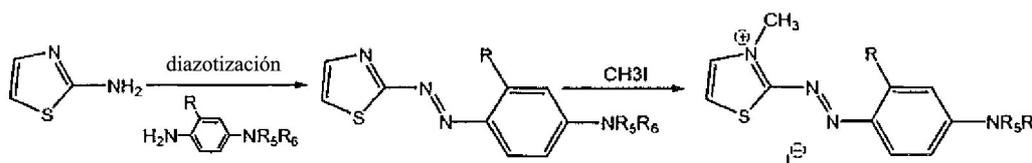
5 Los niveles de enzimas se proporcionan como porcentaje de enzimas puras. Los niveles de violeta directo 9, violeta directo 99, violeta solvente 13 y fotoblanqueador de ftalocianina de Zn sulfonada se dan como tinte puro. NI (7EO) se refiere a R-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, siendo R una cadena de alquilo de C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub> y n igual a 7. NaLAS es bencenosulfonato de alquilo lineal (LAS) y (SLES (3EO)) es sulfato de polietoxilato de alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> (3,0).

10 Se creó también una formulación de suavizante de aclarado para el uso en la etapa de aclarado del lavado. Contenia el 13,7 % en peso de cloruro de N,N-di(seboiloxietil)-N,N-dimetilamonio, el 1,5 % en peso de perfume, el 0,004 % en peso de tintes de tiazolio T6, productos secundarios remanentes y agua.

15 **Síntesis de los tintes de tiazolio**

**Consideraciones generales**

20 Los tintes de tiazolio se sintetizaron según el esquema siguiente.



25 Los tintes se prepararon en dos etapas. En la primera etapa se diazotizó 2-aminotiazol y la sal de diazonio se acopló con la amina correspondiente. Los tintes dispersos resultantes se trataron con yoduro de metilo para formar el tinte de tiazolio con yoduro como contraión.

30 La identidad de los tintes sintetizados se confirmó usando espectroscopía de masas. Los tintes eran todos de una gran pureza, no conteniendo impurezas detectables, según observación mediante cromatografía en capa fina o en papel.

**Síntesis de los componentes de acoplamiento**

35 Tres de los componentes de acoplamiento no pudieron obtenerse de fuentes comerciales y se sintetizaron como sigue.

**N,N-bis (2-hidroxi-etoxietil) m-toluidina**

40 Se agitó m-toluidina (5,35 g, 0,05 mol), 2-(2-cloroetoxi)-etanol (18,6 g, 0,015 mol), yoduro de potasio (1 g) y ceniza de soda (10 g, 0,1 mol) a 100 °C durante 10 h. Al enfriar la mezcla de reacción se añadió a agua (100 ml) . La solución resultante se extrajo con éter (3 x 70 ml), los extractos etéreos combinados se secaron y el disolvente se eliminó dando un aceite marrón pálido, 6,6 g, 46 %. Se añadió sal (20 g) al residuo acuoso y se repitió el procedimiento de extracción, obteniéndose 7,5 g adicionales. (51 %) de aceite marrón pálido.

45

Rendimiento total: 14,1 g, 97 %.

#### **N,N-bis (2-hidroxietoxietil) m-aminoacetanilida**

- 5 Se usó un procedimiento similar para la preparación de este intermedio, pero usando 3-aminoacetanilida (7,5 g, 0,01 mol) en lugar de m-toluidina. Después de 3 horas toda la m-aminoacetanilida de partida se había consumido. La mezcla de reacción se vertió en agua (100 ml) . Después de dejar en reposo (2 horas) se formaron dos capas separadas. La capa orgánica se lavó con éter, se disolvió en cloruro de metileno y se filtró para eliminar cualquier material insoluble. El filtrado se evaporó hasta sequedad proporcionando un aceite marrón pálido que resultó ser esencialmente homogéneo mediante cromatografía en capa fina y que se usó directamente sin purificación adicional.

#### **N-etil-N-bencil m-aminoacetanilida**

- 15 Este material se preparó en dos etapas. En la primera se hizo reaccionar m-aminoacetanilida con cloruro de bencilo que se convirtió en el material deseado mediante etilación con bromuro de etilo.

##### **(a) N-bencil m-aminoacetanilida**

- 20 Se agitaron 3-aminoacetanilida (15 g, 0,1 mol) y cloruro de bencilo (12,7g., 0,1 mol) en dimetilformamida (12 ml) durante 12 min a 60-65 °C y después se vertieron en agua (350 ml). La capa oleosa resultante se recogió y se agitó con agua fresca (aproximadamente 250 ml) y algo de etanol desnaturalizado (20 ml). Después de varias horas se formó un sólido gris pegajoso (14 g, 58 %) que olía a cloruro de bencilo. Se cristalizó a partir de tolueno.

- 25 Rendimiento: 9,3 g, 39 %. pf: 128-130 °C (bibl. 129-130 °C)

##### **(b) N-etil-N-bencil m-aminoacetanilida**

- 30 Se agitaron a reflujo durante 5 horas N-bencil m-aminoacetanilida (7,2 g, 0,03 mol), bromuro de etilo (6,54 g, 0,06 mol) y fosfato de trietilo (16 g, 0,088 mol) (temperatura del baño: 100 °C) . Al enfriar la mezcla se añadió, con agitación, a agua (aproximadamente 100 ml) y la mezcla se neutralizó con carbonato de sodio 2 N. El producto se extrajo con cloruro de metileno (3 x 100 ml), los extractos orgánicos combinados se secaron (MgSO<sub>4</sub>) y el disolvente se eliminó para proporcionar un jarabe marrón pálido (9,2 g), que resultó ser homogéneo por cromatografía en capa fina. La mayor parte de este jarabe (5,6 g) se usó directamente. El resto (3,6 g) se valoró con hexano hasta que solidificó, pero no se purificó adicionalmente (2,75 g, pf: 94-97 °C).

#### **Síntesis de los tintes**

##### **Ejemplo: síntesis del tinte T5**

- 40 (1) Preparación de tinte disperso, 2(4-[N,N-dietilamino]-fenilazo)-tiazol.

- 45 Se agitó nitrito de sodio (1,38 g, 0,02 mol) en una mezcla 50:50 de ácido acético y ácido propiónico (20 ml) durante 18 horas. Se añadió ácido nitrosilsulfúrico (6,43 g) y la mezcla se agitó a una temperatura < 5 °C durante 30 min. La sal de diazonio resultante se añadió, con agitación, a hielo/agua (aproximadamente 70 ml) que contenía 0,1 g de ácido sulfámico, seguida por una solución de dietilanilina (3 g, 0,02 mol) en acetona (20 ml) . Después de 30 min la mezcla se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se añadió solución de hidróxido de sodio 2 N hasta dar un valor básico con rojo congo. Después de agitar durante la noche se recogió el sólido y se cristalizó a partir de etanol. Rendimiento: 3,2 g, 61 %; pf: 169-171 °C.

- 50 (2) Cuaternización de tinte disperso para formar yoduro de N-metil-2(4-[N,N-dietilamino]-fenilazo)-tiazolio.

- 55 El 2(4-[N,N-dietilamino]-fenilazo)-tiazol (3,2 g, 0,0123 mol) preparado anteriormente se disolvió en cloruro de metileno (20 ml). Se añadió yodometano (13,68 g, 0,096 mol) y la mezcla se calentó a reflujo. Al enfriar se recogió el sólido precipitado, se lavó con éter hasta eliminar el tinte disperso inicial y se secó.

Rendimiento: 4,7 g, 94 %; pf: 173-175 °C (descomp.).

##### **Ejemplo: síntesis del tinte T1**

- 60 (1) Preparación de tinte disperso, 2-(2-acetilamino-4-[N,N-dietilamino]-fenilazo)-tiazol.

- 65 Se diazotizó 2-aminotiazol (2,0 g, 0,02 mol) y se acopló a N,N-dietil m-aminoacetanilida (4,12 g, 0,02 mol) mediante el procedimiento descrito anteriormente para el tinte T5. El producto bruto se cristalizó a partir de etanol acuoso.

Rendimiento: 5,2 g, 80 %; pf: < 90 °C.

- (2) Cuaternización de tinte disperso para formar yoduro de 2-(2-acetilamino-(4-[N,N-dietilamino]-fenilazo)-tiazolio).

- 70 El tinte disperso anterior (4,9 g, 0,0154 mol) se cuaternizó con yoduro de metilo (8 ml, 18,4 g, 0,128 mol) por medio del procedimiento descrito anteriormente para el tinte T5.

Rendimiento: 5,7 g, 81 %; pf: 213-175 °C (descomp.).

- 75 **Ejemplo: síntesis del tinte T6**

(1) Preparación de tinte disperso, 2-(2-acetilamino-4-[N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietoxietil)-amino]-fenilazo)-tiazol.

5 Se diazotizó 2-aminotiazol (2,0 g, 0,02 mol) y la sal de diazonio resultante se acopló en N,N-bis( $\beta$ -hidroxietoxietil)-m-  
aminoacetanilida (7 g, aproximadamente 0,2 mol) tal como se ha descrito anteriormente. Al finalizar el acoplamiento  
el pH se elevó a 10 con hidróxido de sodio 12 N: el precipitado alquitranoso se recogió, se secó y se usó  
directamente sin purificación adicional.

Rendimiento: 8,7 g, 99 %.

10 (2) Cuaternización de tinte disperso para formar yoduro de N-metil-2-(2-acetilamino-4-[N,N-bis-( $\beta$ -hidroxietoxietil)-  
amino]-fenilazo)-tiazolio.

15 El tinte disperso anterior (8,5 g, 0,0194 mol, al 100 % e.a.) se cuaternizó sometiéndolo a reflujo con yoduro de metilo  
(22,8 g, 0,16 mol) en cloruro de metileno durante 8 horas. Al enfriar se recogió el sólido: éste se lavó con una mezcla  
50:50 de cloruro de metileno: dietil éter hasta eliminar totalmente el tinte disperso rojo de partida.

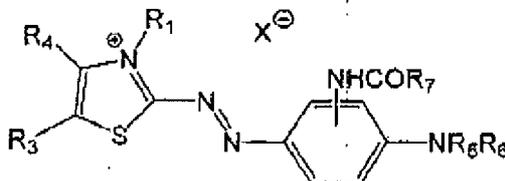
Rendimiento: 8,3 g, 73 %; pf: 139-142 °C.

20 Se prepararon otros tintes de un modo análogo.

REIVINDICACIONES

1. Composición de tratamiento de colada que comprende: (i) del 2 al 70 % en peso de un tensioactivo, y (ii) del 0,0001 al 0,1 % en peso de un tinte de tiazolio de la fórmula siguiente:

5



en la que R<sub>1</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o lineal;

10 R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan independientemente entre H, CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> o

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> están unidos formando un anillo de benceno;

15 R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre: H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o lineal, pudiendo estar la cadena del grupo alquilo sustituida con grupos OH, fenilo, COR<sub>7</sub>, CH<sub>2</sub>Ph, (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H

siendo n de 2 a 5;

20 R<sub>7</sub> es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o lineal; y

X es un anión negativo.

2. Una composición de tratamiento de colada según la reivindicación 1 en la que R<sub>1</sub> se selecciona entre: CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

25 3. Una composición de tratamiento de colada según la reivindicación 2 en la que R<sub>1</sub> es CH<sub>3</sub>.

4. Una composición de tratamiento de colada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son H.

30 5. Una composición de tratamiento de colada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre: un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ramificado o lineal en el que la cadena puede estar sustituida por grupos OH y (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H, siendo n de 2 a 5.

35 6. Una composición de tratamiento de colada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan independientemente entre: CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> y (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H, siendo n igual a 2.

7. Una composición de tratamiento de colada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que R<sub>7</sub> se selecciona entre: CH<sub>3</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

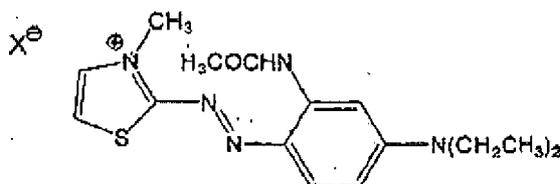
40 8. Una composición de tratamiento de colada según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que X se selecciona entre: aniones yodo, cloro, bromo, metosulfato, tetrafluoroborato y acetato.

9. Una composición de tratamiento de colada según la reivindicación 1 en la que X se selecciona entre: yodo, cloro o bromo.

45

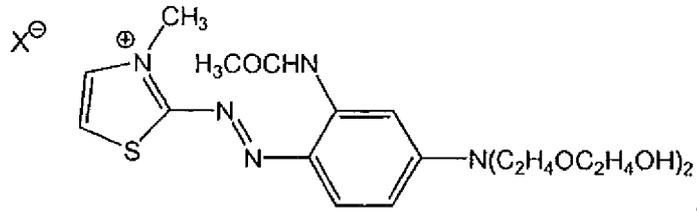
10. Una composición de tratamiento de colada según la reivindicación 1 en la que la amida de ácido alquílico está en posición orto con respecto al enlace azoico en el tinte de tiazolio.

50 11. Una composición de tratamiento de colada según la reivindicación 1 en la que el tinte de tiazolio se selecciona entre:



y

55



12. Un procedimiento doméstico de tratamiento de un producto textil, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

5 (i) tratar un producto textil con una solución acuosa de un tinte de tiazolio tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, comprendiendo la solución acuosa de 1 ppm a 1 ppm del tinte de tiazolio y de 0 ppm a 1 ppm de otro tinte o pigmento seleccionado entre: pigmentos, tintes hidrófobos y tintes directos; y de 0,0 g/l a 3 g/l de un tensioactivo; y

10 (ii) aclarar y secar el producto textil.

13. Un tinte de tiazolio tal como se ha definido en una cualquiera las reivindicaciones 1 a 11 en el que  $R_3$  y  $R_4$  se seleccionan entre H,  $CH_3$  y  $C_2H_5$ .

15 14. Un tinte de tiazolio tal como se ha definido en la reivindicación 13 en el que  $R_3$  y  $R_4$  se seleccionan entre H.