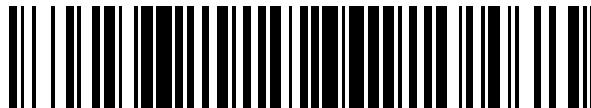


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 898**

51 Int. Cl.:

C11D 3/40 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2009 E 09780774 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 2331670**

54 Título: **Tintes de isotiazolio catiónicos**

30 Prioridad:

26.09.2008 EP 08165195

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.09.2013

73 Titular/es:

UNILEVER N.V. (100.0%)

Weena 455

3013 AL Rotterdam, NL

72 Inventor/es:

BATCHELOR, STEPHEN NORMAN;

BIRD, JAYNE MICHELLE y

JOYCE, SUSAN BARBARA

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 421 898 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

Tintes de isotiazolio catiónicos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al suministro de tintes a materiales textiles.

10 **Antecedentes de la invención**

10 Muchas prendas de vestir amarillean a lo largo de múltiples ciclos de lavado y uso, reduciéndose el valor estético de la prenda de vestir. Con el fin de mantener el aspecto blanco, pueden usarse tintes de sombreado. Para aplicaciones de lavado principales, éstos son preferiblemente tintes de color violeta. Normalmente, se han usado tintes directos de color violeta, tales como violeta directo 9 ó 99 y estos tintes se describen en los documentos WO 2005/014769 y
15 WO 2005/003274. Los tintes directos se acumulan a lo largo de múltiples lavados, y esto puede conducir a un fuerte color azul o violeta en la prenda de vestir. Para hacer que este sombreado excesivo sea aceptable, debe usarse un nivel inferior de tinte, lo que reduce el beneficio.

20 El documento WO 2007/084729, concedido a Proctor and Gamble, da a conocer el uso de tintes de tiazolio en formulaciones para el lavado de ropa como agente de sombreado que no se acumula a lo largo de múltiples lavados.

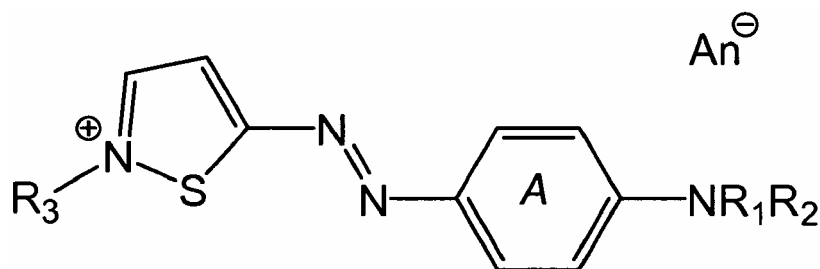
El documento WO 2007/087252, concedido a Millican, da a conocer el uso de tintes de tiazolio en formulaciones para el lavado de ropa como agente de sombreado que no se acumula a lo largo de múltiples lavados.

25 **Sumario de la invención**

Se ha encontrado que tintes de isotiazolio catiónicos, tal como se describe en el presente documento, proporcionan un mejor rendimiento en aplicaciones de lavado de ropa con respecto a los datos a conocer en los documentos WO 2007/084729 y WO 2007/087252.

30 En un aspecto la presente invención proporciona una composición de tratamiento para el lavado de ropa que comprende:

35 (i) desde el 2 hasta el 70% en peso de un tensioactivo, y desde el 0,0001 hasta el 0,1% en peso de un tinte de isotiazolio catiónico de la siguiente estructura:



40 en la que R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de H, alquilo, arilo; alquilarilo; -alquil C₁-C₃-fenilo; ésteres alquílicos; poliéteres; y R₁ y R₂ pueden unirse para formar un anillo alifático de cinco o seis miembros que puede comprender un heteroátomo adicional seleccionado de oxígeno y nitrógeno;

R₃ se selecciona de: H; alquilo; alquilarilo; y arilo; y

45 el anillo de isotiazolio puede condensarse adicionalmente con un anillo de benceno,

An[⊖] es un contraión.

50 En otro aspecto la presente invención proporciona un método doméstico de tratamiento de un material textil, comprendiendo el método las etapas de: (i) tratar un material textil con una disolución acuosa del tinte de isotiazolio catiónico, comprendiendo la disolución acuosa desde 1 ppb hasta 1 ppm del tinte de isotiazolio catiónico, y desde 0 ppb hasta 1 ppm de otro tinte o pigmento seleccionado de: pigmentos, tintes hidrófobos y tintes directos; y desde 0,0 g/l hasta 3 g/l de un tensioactivo; (ii) opcionalmente aclarar el material textil; y (iii) secar el material textil. Preferiblemente, la disolución acuosa comprende de 0,1 a 50 ppm de agente de fluorescencia.

55 Preferiblemente, el material textil que va a lavarse está compuesto por fibras de algodón, poliéster, nailon o elastano.

Descripción detallada de la invención

Los tintes de isotiazolio catiónicos tal como se usan en la presente invención son de color azul o violeta. En este sentido, los tintes de isotiazolio catiónicos proporcionan un color azul o violeta a una tela de color blanco con un ángulo de tono de 240 a 345, más preferiblemente de 260 a 320, lo más preferiblemente de 270 a 300. La tela de color blanco es un tejido para sábanas de algodón tejido no mercerizado blanqueado.

Los anillos aromáticos y R_1 , R_2 y R_3 del tinte pueden estar sustituidos adicionalmente con grupos orgánicos no cargados adecuados. Los grupos orgánicos no cargados adecuados deben tener individualmente un peso molecular de menos de 400, preferiblemente menos de 150. El grupo orgánico no cargado debe contener menos de o igual a 3 dobles enlaces carbono-carbono (C=C), lo más preferiblemente ningún doble enlace carbono-carbono. Preferiblemente, los grupos orgánicos no cargados se seleccionan de metilo, etilo, NHCOCH_3 , CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, HO, amina, Cl, F, Br, I, NO_2 , CH_3SO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2$, CN, CONH_2 . Preferiblemente, cualquier anillo aromático en el tinte de piridina/piridazina catiónico no está sustituido directamente con OH, es decir, no debe estar presente un resto fenólico.

Una cadena de poliéter (poliéter) se define como al menos dos unidades de repetición que están unidas químicamente mediante el oxígeno del éter. La cadena de poliéter puede ser ramificada o lineal. Se seleccionan cadenas de poliéter preferidas de óxidos de etileno u óxidos de propileno. Cuando está presente una cadena de alquilo y/o poliéter, la cadena tiene preferiblemente un peso molecular de menos de 1000, más preferiblemente menos de 400, incluso más preferiblemente menos de 200. Preferiblemente, R_1 y/o R_2 es una cadena de poliéter tal como se definió anteriormente.

Ejemplos de grupos poliéter son $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO})_3\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H})_2\text{H}$ y los descritos en el documento WO2008/087497.

An- es un contraión. An- no es un aspecto esencial de la invención y puede variar ampliamente. An- puede ser un anión tal como RCOO^- , BPh_4^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , RSO_3^- , RSO_4^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F⁻, Cl⁻, Br⁻ o I⁻, siendo R hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido o arilo opcionalmente sustituido. Preferiblemente An- se selecciona de: CH_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , BF_4^- , Cl⁻, F⁻, Br⁻ y I⁻.

Cuando R_1 y R_2 se unen para formar un anillo alifático, se prefiere que el anillo alifático sea un anillo de morfolina o piperidina.

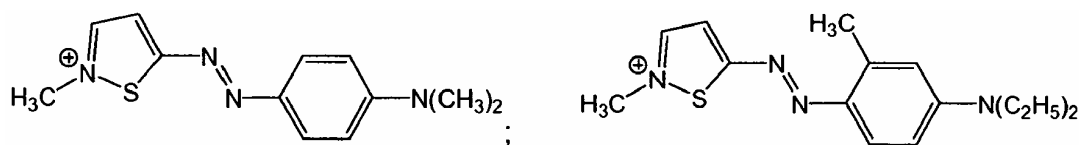
Lo más preferiblemente, R_1 y R_2 se seleccionan de: H; poliéteres, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ que puede estar sustituido con -OH; -O-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, -Cl y -F, -CN; -alquil $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-C}(\text{O})_2\text{-alquilo C}_1\text{-C}_8$; -alquil $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-OC}(\text{O})\text{-alquilo C}_1\text{-C}_8$; -alquil $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-fenilo}$; -alquil $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-naftilo}$; fenilo; y naftilo, en el que el bencilo y fenilo pueden estar sustituidos con un grupo seleccionado de: -O-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$. Más preferiblemente, R_1 y R_2 se seleccionan de: -H; - CH_3 ; - C_2H_5 ; - $(\text{CH}_2)_3\text{H}$; - $(\text{CH}_2)_4\text{H}$; - $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$; - $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$; - $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$; - C_6H_5 ; - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; - $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$; - $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOCH}_3$; y - $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$. Los grupos más preferidos para R_1 y R_2 son metilo o etilo.

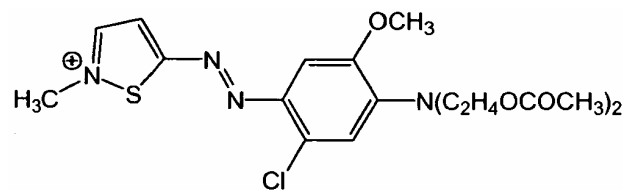
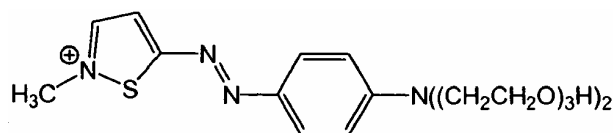
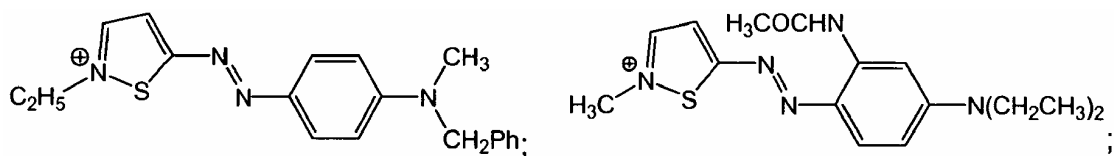
Preferiblemente, R_3 se selecciona de: H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, -alquil $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-fenilo}$; -alquil $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-naftilo}$; fenilo; y naftilo. Más preferiblemente, R_3 se selecciona de metilo, etilo y bencilo. Los grupos más preferidos para R_3 son metilo o etilo.

El anillo A también puede portar hasta dos grupos que se seleccionan de: -Br; -Cl; -F; - NO_2 ; -CN; - $\text{SO}_2\text{-bencilo}$; - $\text{C}(\text{O})\text{O-alquilo C}_1\text{-C}_8$; -O-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$; - $\text{NHC}(\text{O})\text{-alquilo C}_1\text{-C}_4$, - $\text{SO}_2\text{-alquilo C}_1\text{-C}_8$; y - $\text{SO}_2\text{-fenilo}$. Más preferiblemente -Br; -Cl; -F; -O-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y - $\text{NHC}(\text{O})\text{-alquilo C}_1\text{-C}_4$. Cuando el anillo A está sustituido adicionalmente, está preferiblemente en posición orto y/o meta con respecto al grupo amina de - NR_1R_2 . Si está sustituido con 2 grupos, uno está preferiblemente en posición orto y el otro en posición meta con respecto al grupo amina de - NR_1R_2 y en lados opuestos del anillo (es decir, en las posiciones 2,5). Los sustituyentes más preferidos para el anillo A se seleccionan de: metilo, Cl, NHCOCH_3 , CH_3O y $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

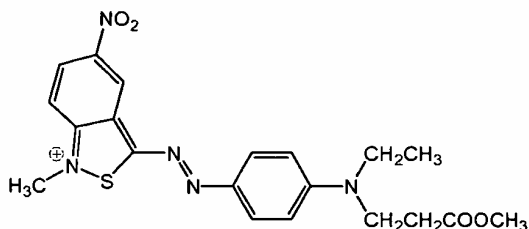
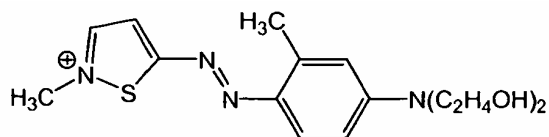
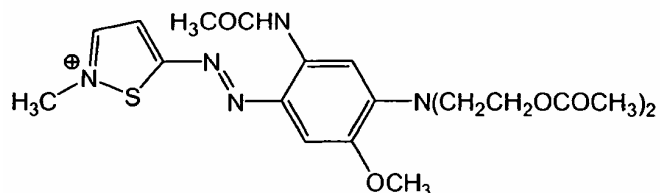
Puede aumentarse la deposición del tinte sobre el poliéster aumentando el número de grupos orgánicos hidrófobos en el tinte. Grupos orgánicos hidrófobos son grupos que aumentan el logP calculado del tinte en comparación con un sustituyente de H.

Compuestos de ejemplo, que se prefieren:

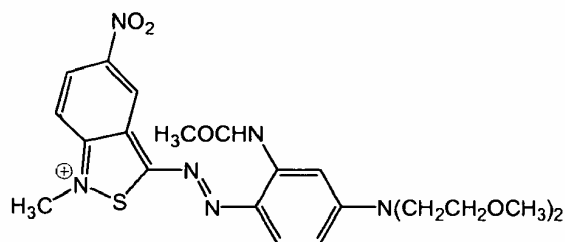
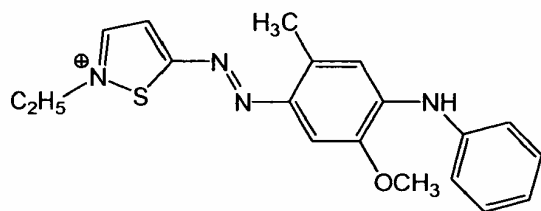




5



10



15

Para su inclusión en polvos detergentes alcalinos, se prefiere que los tintes se granulen con un aglutinante ácido tal como se describe en el documento WO2007/039042 (Unilever). Esto reduce la degradación debida a hidrólisis alcalina en almacenamiento.

Tensioactivo

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

25

Los compuestos detergentes no iónicos adecuados 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 o bien solo o bien con óxido de propileno. Compuestos detergentes no iónicos específicos son condensados de óxido de etileno-alquilfenol C₆ a C₂₂, 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 lineales o ramificados primarios o secundarios C₈ a C₁₈ alifáticos con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 EO.

Compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son habitualmente sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfonatos y sulfatos orgánicos que tienen radicales alquilo que contienen desde aproximadamente 8 hasta aproximadamente 22 átomos de carbono, usándose el término alquilo para incluir la parte de alquilo de radicales acilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes C₈ a C₁₈ superiores, producidos por ejemplo a partir de aceite de sebo o coco, alquilbencenosulfonatos C₉ a C₂₀ de sodio y potasio, particularmente alquilbencenosulfonatos C₁₀ a C₁₅ secundarios lineales de sodio; y alquilglíceriletersulfatos de sodio, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados de aceite de sebo o coco y alcoholes sintéticos derivados del petróleo. Compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquilbencenosulfonatos C₁₁ a C₁₅ de sodio y alquilsulfatos C₁₂ a C₁₈ de sodio. También son aplicables tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328177 (Unilever), que muestran resistencia a la precipitación con sales, los tensioactivos de alquilpoliglicósido descritos en el documento EP-A-070074 y alquilmonoglicósidos.

Sistemas de tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos de detergentes aniónicos con 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 el sistema de tensioactivos que es una mezcla de una sal de metal alcalino de un sulfato de alcohol primario de C₁₆ a C₁₈ junto con un etoxilato de 3 a 7 EO de alcohol primario de C₁₂ a C₁₅.

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

En otro aspecto que también se prefiere, el tensioactivo puede ser uno catiónico de manera que la formulación sea un acondicionador de material textil.

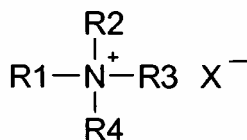
Compuesto catiónico

Cuando la presente invención se usa como acondicionador de material textil, es necesario que contenga un compuesto catiónico.

Los más preferidos son compuestos de amonio cuaternario.

Es ventajoso si el compuesto de amonio cuaternario es un compuesto de amonio cuaternario que tiene al menos una cadena de alquilo C₁₂ a C₂₂.

Se prefiere si el compuesto de amonio cuaternario tiene la siguiente fórmula:



en la que R¹ es una cadena de alquenoilo o alquilo C₁₂ a C₂₂; R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo C₁ a C₄ y X⁻ es un anión compatible. Un compuesto preferido de este tipo es el compuesto de amonio cuaternario bromuro de cetiltrimetilamonio cuaternario.

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

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

Se dan a conocer otros compuestos de amonio cuaternario adecuados en el documento EP 0 239 910 (Proctor and Gamble).

Se prefiere si la razón de tensioactivo catiónico con respecto a no iónico es de desde 1:100 hasta 50:50, más preferiblemente de 1:50 a 20:50.

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

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

La composición comprende opcionalmente una silicona.

15 Agentes complejantes o adyuvantes

Pueden seleccionarse materiales adyuvantes de 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales precipitantes, 3) materiales de intercambio iónico de calcio y 4) mezclas de los mismos.

20 Los ejemplos de materiales adyuvantes secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos, tales como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos, tales como ácido etilendiaminatetraacético.

25 Los ejemplos de materiales adyuvantes precipitantes incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio. Preferiblemente, la composición de tratamiento para el lavado de ropa comprende carbonato de sodio en el intervalo de desde el 5 hasta el 50% en peso, lo más preferiblemente del 10 al 35% en peso. En el método, cuando se usa con una composición de tratamiento para el lavado de ropa granular, la disolución de lavado acuosa comprende preferiblemente de 0,1 a 4 g/l de carbonato de sodio.

30 Los ejemplos de materiales adyuvantes de intercambio iónico de calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos amorfos o cristalinos insolubles en agua, de los cuales 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 el tipo de zeolita P tal como se describe en el documento EP-A-0.384.070.

35 La composición también puede contener el 0-65% de un agente complejante o adyuvante tal como ácido etilendiaminatetraacético, ácido dietilentriaminapentaacético, ácido alquil o alquenilsuccínico, ácido nitrilotriacético o los otros adyuvantes mencionados a continuación. Muchos adyuvantes también son agentes estabilizantes del blanqueo en virtud de su capacidad para complejar iones metálicos.

Zeolita y carbonato (incluyendo el carbonato bicarbonato y sesquicarbonato) son adyuvantes preferidos.

40 La composición puede contener como adyuvante un aluminosilicato cristalino, preferiblemente un aluminosilicato de metal alcalino, más preferiblemente un aluminosilicato de sodio. Está presente normalmente a un nivel de menos del 15% en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:



45 en la que M es un catión monovalente, preferiblemente sodio. Estos materiales contienen algo de agua unida y se requiere que tengan una capacidad de intercambio iónico de calcio de al menos 50 mg de CaO/g. Los aluminosilicatos de sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO₂ 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 razón de tensioactivos con respecto a aluminosilicato (cuanto está presente) es preferiblemente superior a 5:2, más preferiblemente superior a 3:1.

50 Alternativa o adicionalmente a los adyuvantes de aluminosilicato, pueden usarse adyuvantes de fosfato. En esta técnica el término "fosfato" abarca especies de difosfato, trifosfato y fosfonato. Otras formas de adyuvante incluyen silicatos, tales como silicatos solubles, metasilicatos, silicatos estratificados (por ejemplo SKS-6 de Hoechst).

Preferiblemente, la formulación de detergente para el lavado de ropa es una formulación de detergente para el lavado de ropa sin adyuvante de fosfato, es decir, contiene menos del 1% en peso de fosfato.

60 Enzimas

La composición puede comprender una o más enzimas, que proporcionan prestaciones de limpieza, cuidado de materiales textiles y/o beneficios sanitarios.

65 Agente fluorescente

La composición comprende preferiblemente un agente fluorescente (abrillantador óptico). Se conocen bien agentes fluorescentes y muchos de tales agentes fluorescentes están disponibles comercialmente. Habitualmente, estos agentes fluorescentes se suministran y se usan en forma de sus sales de metales alcalinos, por ejemplo, las sales de sodio. La cantidad total del agente o agentes fluorescentes usada en la composición es generalmente de desde el 0,005 hasta el 2% en peso, más preferiblemente del 0,01 al 0,1% en peso. Clases preferidas de agente de fluorescencia son: compuestos de di-estirilbifenilo, por ejemplo Tinopal (marca comercial) CBS-X, compuestos de ácido di-aminaestilbenodisulfónico, por ejemplo Tinopal DMS pure Xtra y Blankophor (marca comercial) HRH, y compuestos de pirazolina, por ejemplo Blankophor SN. Agentes que fluorescen preferidos son: 2(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[1,2-d]triazol de sodio, 4,4'-bis[[4-anilino-6-(N-metil-N-2-hidroxi)etil]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)bifenilo de disodio.

Perfume

Preferiblemente, la composición comprende un perfume. El perfume está preferiblemente en el intervalo de desde el 0,001 hasta el 3% en peso, lo más preferiblemente del 0,1 al 1% en peso. Se proporcionan muchos ejemplos adecuados de perfumes en la CTFA (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association) 1992 International Buyers Guide, publicada por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80ª edición anual, publicada por Schnell Publishing Co.

Es común que estén presentes una pluralidad de componentes de perfume en una formulación. En las composiciones de la presente invención, se prevé que 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 perfumes, preferiblemente del 15 al 25% en peso son notas de salida. Se definen notas de salida por Poucher (Journal of the Society of Cosmetic Chemists 6(2):80 [1955]). Se seleccionan notas de salida preferidas de aceites de cítricos, linalool, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

Pueden usarse un perfume y una nota de salida para dar pie al beneficio de blancura de la invención.

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

Polímeros

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

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

Parte experimental

Ejemplo 1

Síntesis de yoduro de 5-(4-dimetilfenilazo)-2,3-dimetilisotiazolio.

Preparación de tinte disperso, 5-(4-dimetilfenilazo)-3-metilisotiazol.

Se diazotó 5-amino-3-metilisotiazol (Aldrich, al 90%, 3,3 g, 0,02 M) con ácido nitrosilsulfúrico, en ácidos acético/propiónico mezclados, y se añadió la suspensión resultante de sal de diazonio a dimetilanilina en ácido acético acuoso. Tras agitar durante la noche a pH 4, se recogió un sólido y se cristalizó en n-propanol. Rendimiento de 4,1 g, 78%; laminillas de bronce, p.f. 167-168°C.

Preparación de yoduro de 5-[(4-dimetilamino)-fenilazo]-2,3-dimetilisotiazolio.

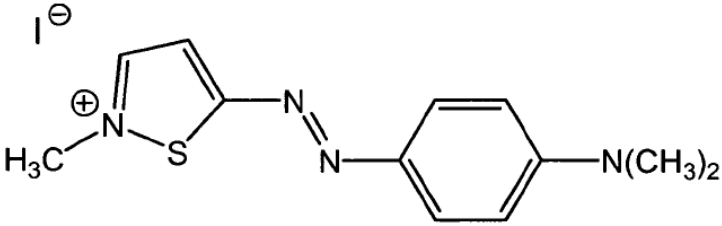
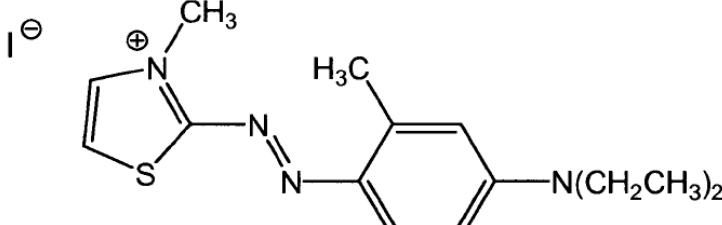
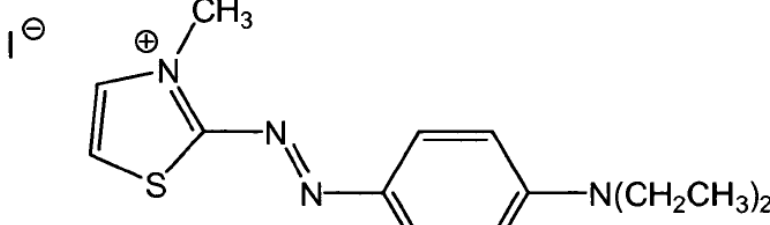
Se añadió tinte disperso (4,1 g, 0,0166 M) a yoduro de metilo (6 ml, 13,68 g, 0,096 M) y se calentó la mezcla a reflujo durante 48 h. Se recogió un sólido (0,4 g) y se calentó la mezcla de reacción restante a reflujo durante un periodo adicional de 48 h. Tras repetir este procedimiento varias veces, se habían recogido 2,2 g (34%) del producto deseado, pf 203 - 205°C, y se recuperaron 2,5 g, (60%) de tinte disperso de partida.

Ejemplo 2

Se añadieron los tintes enumerados a continuación a un detergente en polvo de manera que cuando se disolvieron 4 g/l del polvo en agua la densidad óptica a la lambda máx. del tinte en el intervalo de 400-700 nm era de 1 a 5 cm.

De esta manera, se añadió la misma cantidad de color a cada polvo. El detergente en polvo contenía un 20% de tensioactivo LAS, un 30% de Na₂CO₃, un 40% de NaCl, los componentes minoritarios restantes incluían calcita y agente de fluorescencia y humedad. Se usó el detergente en polvo para lavar una mezcla 1:1:1 de tela de algodón tejido de color blanco, tela de poliéster de color blanco y tela de nailon-elastano de color blanco. Esto simula los tipos de materiales textiles mixtos que se encuentran en las cargas de lavado domésticas. Se realizaron los lavados en agua con 26º franceses de dureza a 293 K con una razón de baño con respecto a tela de 30:1. Los lavados duraron 30 minutos y les siguieron 2 aclarados de 1 minuto en agua con 26º franceses de dureza a 293 K. Tras el lavado, se secaron los materiales textiles y se midió su color usando un reflectómetro (UV excluida) y se expresó el color como valores de CIE L*a*b*. Se calcularon los valores de ΔE (en comparación con control lavado sin tinte) a partir de esto. Se expresó el color de la tela en el espacio de color CIELAB como el ángulo de tono.

La tabla a continuación muestra los valores de ΔE obtenidos en el experimento para algodón.

Tinte	ΔE 293 K	Ángulo de tono
	13,6	281
 <p>Ejemplo comparativo – (I)</p>	7,2	273
 <p>Ejemplo comparativo – (II)</p>	6,9	273

15 Tal como puede observarse a partir de los resultados, el tinte de isotiazolio proporciona más color a la tela, tal como se indica por valores de ΔE superiores. También proporciona una tonalidad violeta verdadera a la tela con ángulos de tono de 281.

20 Se obtienen efectos de sombreado óptimos con ángulos de tono de 275-300. El tinte de sombreado comúnmente usado violeta directo 9 proporciona un ángulo de tono de 288 en pruebas comparables.

Formulaciones de polvo base a modo de ejemplo A, B, C y D

Formulación	A	B	C	D
NaLAS	14	20	8	14
NI(7EO)	-	-	-	10
Tripolifosfato de Na	-	15	-	-
Alquilsulfato de Na	2	-	2	-
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	-	-
Tinte de isotiazolio catiónico	0,0015	0,002	0,002	0,003
Agente de fluorescencia	0,1	0,15	0,05	0,3
Agua/impurezas/componentes minoritarios	resto	resto	resto	resto

Se constituyeron las formulaciones de polvo A, B, C y D con el tinte de isotiazolio del ejemplo 2 al nivel indicado.

Formulaciones líquidas base a modo de ejemplo A, B, C y D

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
Ácido cítrico	1	1	-	1
Alquilsulfato de Na	-	-	0,5	2
Glicerol	0	1	5	0
Propilenglicol	5	3	0	4
Cloruro de sodio	1	-	-	-
Polímeros etoxilados de amina	0,5	1	-	-
Trietanolamina	0	0,5	3	1
Perfume	0,2	0,1	0,3	0,4
Proteasa	0,005	0,01	-	0,005
Amilasa	0,001	0,003	-	-
Lipasa	-	0,003	-	-
Agente de fluorescencia	0,1	0,15	0,05	0,3
Tinte de isotiazolio catiónico	0,002	0,003	0,0008	0,004
Agua/impurezas/componentes minoritarios	resto	resto	resto	resto

5

Se constituyeron las formulaciones de polvo A, B, C y D con el tinte de isotiazolio del ejemplo 2 al nivel indicado.

Para formulaciones tanto de polvo como líquidas, se facilitan los niveles de enzima como tanto por ciento de enzima pura. NI(7EO) se refiere a $R-(OCH_2CH_2)_nOH$, en el que R es una cadena de alquilo de C_{12} a C_{15} y n es 7. NaLAS es alquilbencenosulfonato lineal (LAS) y (SLES(3EO)) es sulfato de alquilo C_{12} - C_{18} polietoxilado (3,0). Alquilsulfato de Na es PAS.

10

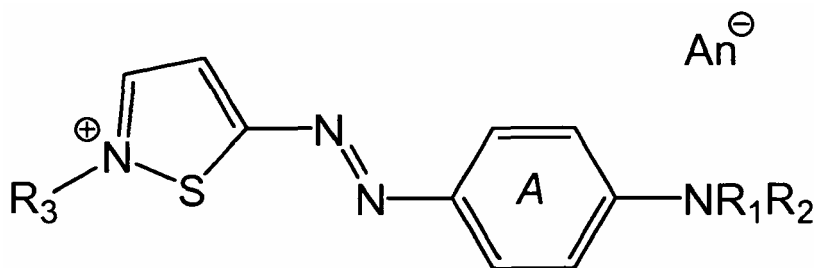
También se creó una formulación de acondicionador de aclarado, para su uso en la fase de aclarado del lavado. Contiene un 13,7% en peso de cloruro de N,N-di(seboiloxietil)-N,N-dimetilamonio, un 1,5% en peso de perfume, un 0,001% en peso del tinte de isotiazolio del ejemplo 2, componentes minoritarios restantes y agua.

15

REIVINDICACIONES

1. Composición de tratamiento para el lavado de ropa que comprende:

- 5 (i) desde el 2 hasta el 70% en peso de un tensioactivo, y desde el 0,0001 hasta el 0,1% en peso de un tinte de isotiazolio catiónico de la siguiente estructura:



10 en la que:

R₁ y R₂ se seleccionan independientemente de H, alquilo, arilo; alquilarilo; -alquil C₁-C₈-fenilo; ésteres alquílicos; poliéteres; y R₁ y R₂ pueden unirse para formar un anillo alifático de cinco o seis miembros que puede comprender un heteroátomo adicional seleccionado de oxígeno y nitrógeno;

15 R₃ se selecciona de: H; alquilo; alquilarilo; y arilo; y

el anillo de isotiazolio puede condensarse adicionalmente con un anillo de benceno;

20 An^o es un contraión.

2. Composición de detergente para el lavado de ropa según la reivindicación 1, en la que el grupo azo está en orto con respecto al nitrógeno cuaternario.

25 3. Composición de detergente para el lavado de ropa según la reivindicación 1 ó 2, en la que R₁ y R₂ se seleccionan de: H; poliéteres, alquilo C₁-C₈ que puede estar sustituido con -OH, -O-alquilo C₁-C₈, -Cl y -F, -CN; -alquil C₁-C₈-C(O)₂-alquilo C₁-C₈; -alquil C₁-C₈-OC(O)-alquilo C₁-C₈; -alquil C₁-C₈-fenilo; -alquil C₁-C₈-naftilo; fenilo; y naftilo, en la que el bencilo y el fenilo pueden estar sustituidos con un grupo seleccionado de: -O-alquilo C₁-C₆, -alquilo C₁-C₆.

30 4. Composición de detergente para el lavado de ropa según cualquier reivindicación anterior, en la que R₃ se selecciona de: H, alquilo C₁-C₈, -alquil C₁-C₈-fenilo; -alquil C₁-C₈-naftilo; fenilo; y naftilo.

35 5. Composición de detergente para el lavado de ropa según cualquier reivindicación anterior, en la que el anillo A también puede portar hasta dos grupos que se seleccionan de: -Br; -Cl; -F; -NO₂; -CN; -SO₂-bencilo; -C(O)O-alquilo C₁-C₈; -O-alquilo C₁-C₈; -NHC(O)-alquilo C₁-C₄, -SO₂-alquilo C₁-C₈; y -SO₂-fenilo.

40 6. Composición de detergente para el lavado de ropa según la reivindicación 3, en la que R₁ y R₂ se seleccionan de: -H; -CH₃; -C₂H₅; -(CH₂)₃H; -(CH₂)₄H; -C₂H₄OH; -C₂H₄Cl; -C₂H₄CN; -C₆H₅; -CH₂C₆H₅; -C₂H₄OCOCH₃; -C₂H₄COOCH₃; y -C₂H₄OC₂H₄OH.

45 7. Composición de detergente para el lavado de ropa según la reivindicación 6, en la que R₁ y R₂ se seleccionan de: metilo y etilo.

8. Composición de detergente para el lavado de ropa según la reivindicación 4, en la que R₃ se selecciona de metilo, etilo y bencilo.

50 9. Composición de detergente para el lavado de ropa según cualquier reivindicación anterior, comprendiendo la composición un agente de fluorescencia seleccionado del grupo que consiste en: 2(4-estiril-3-sulfofenil)-2H-naftol[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 sodio, 4,4'-bis[[4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il]amino]estilbeno-2-2'-disulfonato de sodio y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de sodio.

10. Método doméstico de tratamiento de un material textil, comprendiendo el método las etapas de:

55 (i) tratar un material textil con una disolución acuosa del tinte de isotiazolio catiónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo la disolución acuosa desde 1 ppb hasta 1 ppm del tinte de isotiazolio catiónico y desde 0 ppb hasta 1 ppm de otro tinte o pigmento seleccionado de: pigmentos, tintes hidrófobos y tintes

directos; y desde 0,0 g/l hasta 3 g/l de un tensioactivo;

(ii) aclarar opcionalmente el material textil; y

5 (iii) secar el material textil.

11. Método doméstico de tratamiento de un material textil según la reivindicación 10, en el que la disolución acuosa comprende de 0,1 a 50 ppm de agente de fluorescencia.