

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 393**

51 Int. Cl.:

C11D 3/40 (2006.01)

C11D 3/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2009 E 09782877 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 2331669**

54 Título: **Tintes de piridina y piridazina catiónicos**

30 Prioridad:

23.09.2008 EP 08164876

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

24.03.2014

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 2 450 393 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 piridina y piridazina catiónicos

5 **Campo de Invención**

La presente invención se refiere al suministro de tintes a tejidos.

Antecedentes de la invención

10 Muchas prendas de vestir amarillean tras muchos ciclos de lavado-uso, reduciéndose el valor estético de la prenda de vestir. Con el fin de mantener el aspecto blanco, pueden usarse tintes de matizado. Para aplicaciones de lavado principales, éstos son preferiblemente tintes violetas. Normalmente se han usado tintes violetas directos, tales como violeta directo 9 ó 99 y estos tintes se describen en los documentos WO 2005014769 y WO 2005003274. 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 matizado excesivo sea aceptable, debe usarse un nivel inferior de tinte, reduciéndose 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 matizado que no se acumula a lo largo de múltiples lavados.

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

25 El documento GB 1491930, concedido a L'Oreal, da a conocer tintes mono-azoicos a base de piridina catiónicos en una composición para teñir el cabello.

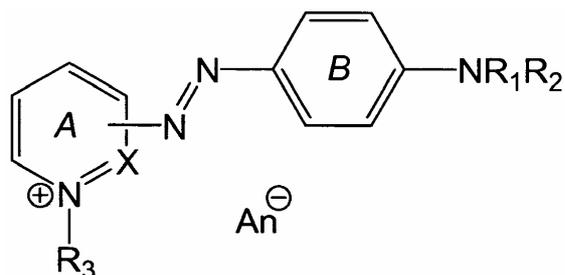
Sumario de la invención

30 Se ha encontrado que los tintes mono-azoicos N-heterocíclicos azules y violetas catiónicos de la presente invención proporcionan un mejor rendimiento en aplicaciones de lavado de ropa con respecto a los dados a conocer en los documentos WO 2007/084729 y WO 2007/087252.

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

(i) desde el 2 hasta el 70% en peso de un tensioactivo, desde el 0,005 hasta el 2% en peso de un agente que fluoresce y desde el 0,0001 hasta el 0,1% en peso de un tinte de piridina/piridazina catiónico azul o violeta de la siguiente estructura:

40



en la que:

45 X se selecciona de: N; CH; y C-N=N-fenil(B)-para-NR1R2;

R1 y R2 se seleccionan independientemente de H, alquilo, arilo; alquilarilo; ésteres de alquilo; 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

50

el anillo A puede estar condensado adicionalmente con un anillo de benceno.

El grupo C-N=N-fenil(B)-para-NR1R2 tal como se facilita indica la sustitución en orto del grupo azo con respecto al nitrógeno cuaternario en la estructura.

55

En otro, 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 piridina/piridazina

catiónico, comprendiendo la disolución acuosa desde 1 ppb hasta 1 ppm del tinte de piridina/piridazina 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 que fluoresce.

5 Preferiblemente el material textil que va a someterse a lavado se compone de fibras de algodón, poliéster, nailon o elastano.

Descripción detallada de la invención

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

15 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 individualmente deben tener un peso molecular de menos de 400, preferiblemente de 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.

25 Una cadena de poliéter (poliéter) se define como al menos dos unidades de repetición que están unidas químicamente por medio del 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 poliéter y/o alquilo, la cadena tiene preferiblemente un peso molecular de menos de 1000, más preferiblemente de menos de 400, incluso más preferiblemente de menos de 200. Preferiblemente R_1 y/o R_2 es una cadena de poliéter tal como se definió anteriormente.

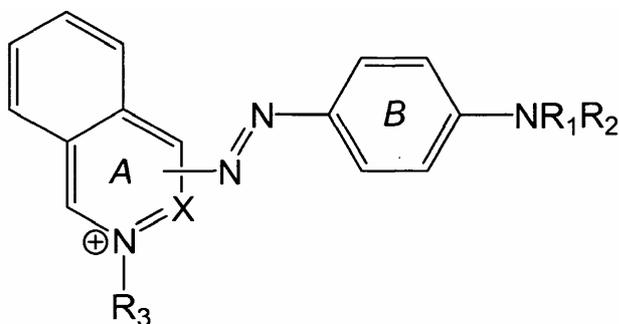
Ejemplos de grupos poliéter son $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{HO})_3\text{H}$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{H})_2\text{H})$ y los descritos en el documento WO 2008/087497.

35 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^- .

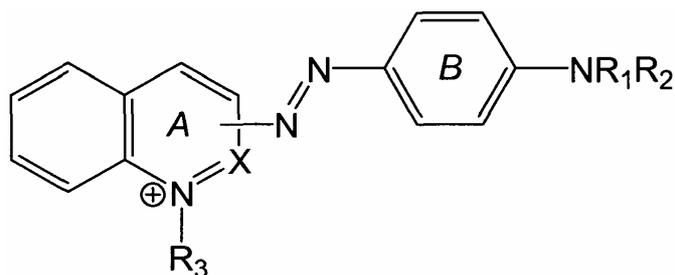
40 Cuando R_1 y R_2 se unen para formar un anillo alifático se prefiere que el anillo alifático sea un anillo de morfolina o piperidina.

El grupo azo está preferiblemente en orto con respecto al nitrógeno cuaternario.

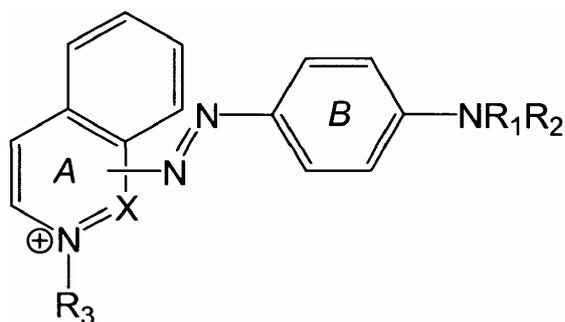
45 Cuando A está condensado adicionalmente con un anillo benceno, el anillo A forma un sistema de anillos aromático extendido de la forma:



50 ó



6



5

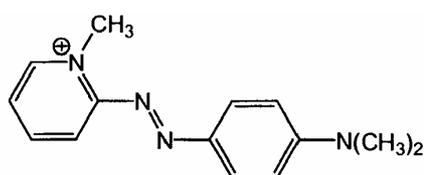
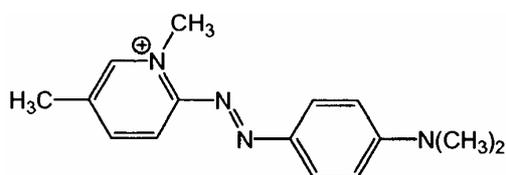
Lo más preferiblemente, R_1 y R_2 se seleccionan de: H; poliéteres, alquilo C1-C8 que puede estar sustituido con -OH, O-alquilo C1-C8, -Cl y -F, -CN; -alquil C1-C8-C(O)2-alquilo C1-C8; -alquil C1-C8-OC(O)-alquilo C1-C8; -alquil C1-C8-fenilo; -alquil C1-C8-naftilo; fenilo; y naftilo, en los que el bencilo y el fenilo pueden estar sustituidos con un grupo seleccionado de: -O-alquilo C1-C6, -alquilo C1-C6. Más preferiblemente, R_1 y R_2 se seleccionan de: -H; -CH3; -C₂H₅; -(CH₂)₃H; -(CH₂)₄H; -C₂H₄OH; -C₂H₄Cl; -C₂H₄CN; -C₆H₅; -CH₂C₆H₅; -C₂H₄OCOCH₃; -C₂H₄COOCH₃; y -C₂H₄OC₂H₄OH. Los grupos más preferidos para R_1 y R_2 son metilo o etilo.

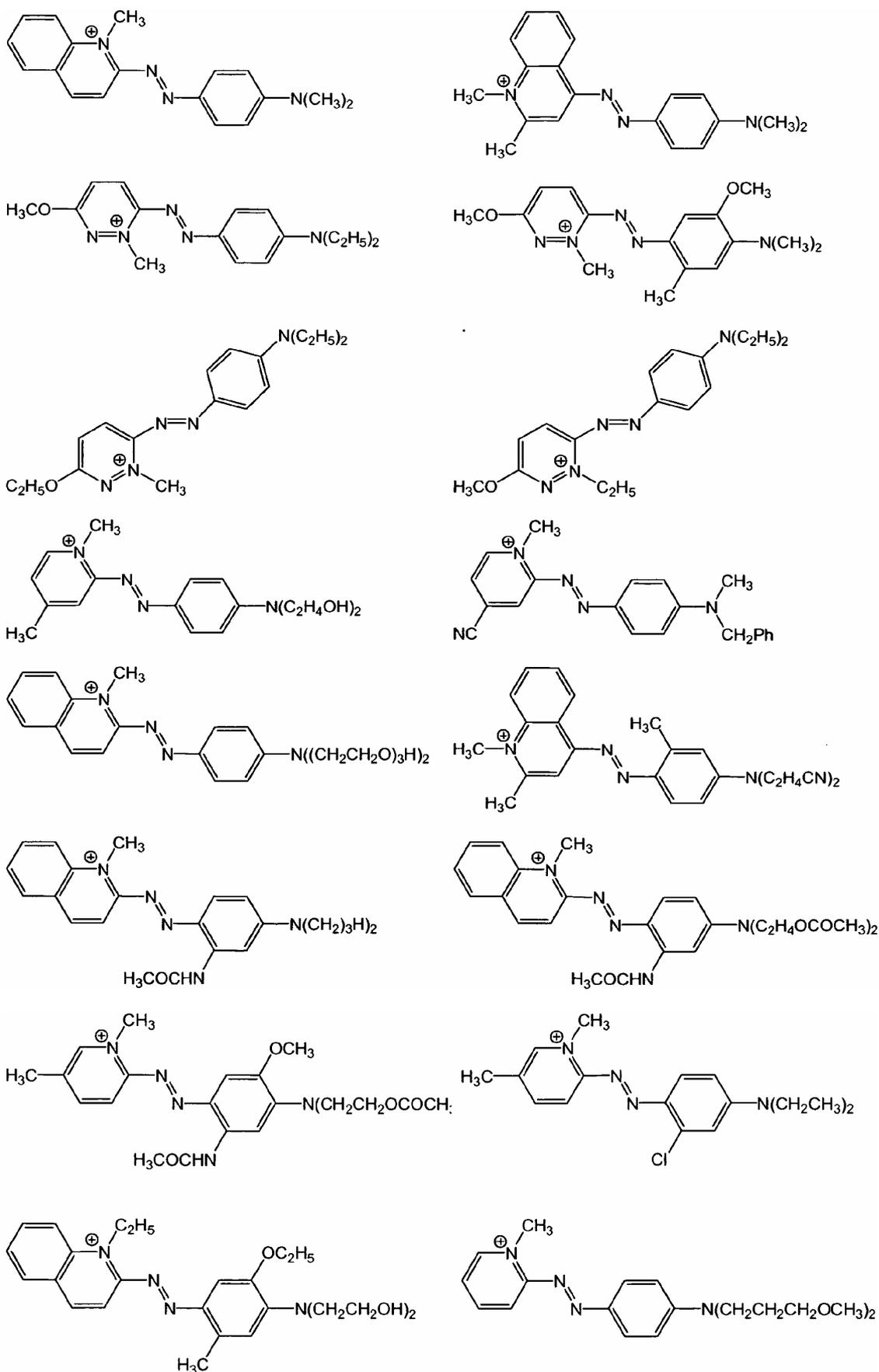
Preferiblemente, R_3 se selecciona de: H, alquilo C1-C8, -alquil C1-C8-fenilo; -alquil C1-C8-naftilo; fenilo; y naftilo. Más preferiblemente, R_3 se selecciona de metilo, etilo y bencilo. Los grupos más preferidos para R_3 son metilo o etilo.

El anillo B puede llevar 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. Más preferiblemente -Br; -Cl; -F; -O-alquilo C1-C4 y -NHC(O)alquilo C1-C4. Cuando el anillo B está sustituido adicionalmente éste está preferiblemente en orto y/o meta con respecto al grupo amina -NR₁R₂. Si está sustituido con 2 grupos, uno está preferiblemente en orto y el otro en meta con respecto al grupo amina -NR₁R₂ y en lados opuestos del anillo (es decir, en las posiciones 2, 5). Los sustituyentes más preferidos para el anillo B se seleccionan de metilo, Cl, NHCOCH₃, CH₃O y C₂H₅O.

La deposición del tinte sobre poliéster puede aumentarse 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 H.

30 Compuestos de ejemplo que se prefieren:





5 La síntesis de estos compuestos está bien comentada en la bibliografía, documentos US 3117116 (Hoechst), US

2864813 (Geigy), US 3562245 (Hoechst) y US 3510488 (Kuhlmann).

Para su inclusión en polvos de detergente alcalinos se prefiere que los tintes estén granulados con un aglutinante ácido tal como se describe en el documento WO 2007/039042 (Unilever). Esto redujo 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 del 10 al 30% en peso. En general, los tensioactivos no iónicos y aniónicos del sistema de tensioactivos pueden elegirse de los tensioactivos descritos en "Surface Active Agents" vol. 1, de Schwartz & Perry, Interscience 1949, vol. 2 de Schwartz, Perry & 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 ed., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferiblemente los tensioactivos usados están saturados.

Los compuestos de detergente no iónico 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. Compuesto de detergente no iónico 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 C₈ a C₁₈ primarios o secundarios, lineales o ramificados, alifáticos con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 EO.

Los compuestos de detergente aniónico adecuados que pueden usarse habitualmente son sales de metales alcalinos solubles en agua de sulfatos y sulfonatos 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 superior. Ejemplos de compuestos de detergente aniónico sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes C₈ a C₁₈ superiores, producidos por ejemplo a partir de sebo o aceite de coco, alquilbencenosulfonatos C₉ a C₂₀ de sodio y potasio, particularmente alquilbencenosulfonatos C₁₀ a C₁₅ lineales secundarios de sodio; y alquil gliceril éter sulfatos de sodio, especialmente los éteres de los alcoholes superiores derivados de sebo o aceite de coco y alcoholes sintéticos derivados de petróleo. Los compuestos de detergente aniónico preferidos son alquil C₁₁ a C₁₅-bencenosulfonatos de sodio y alquilsulfatos C₁₂ a C₁₈ de sodio. También pueden aplicarse 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 alquilmonoglucósidos.

Sistemas de tensioactivos preferidos son mezclas de materiales activos de detergente aniónico con no iónico, en particular los grupos y ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos indicados en el documento EP-A-346 995 (Unilever). Se prefiere especialmente el sistema de tensioactivos que es una mezcla de una sal de metales alcalinos de un sulfato de alcohol primario C₁₆ a C₁₈ junto con un etoxilato de 3 a 7 EO de alcohol primario C₁₂ a C₁₅.

El detergente no iónico está presente preferiblemente en cantidades mayores del 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 es un acondicionador de tejidos.

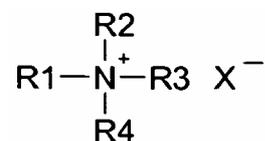
Compuesto catiónico

Cuando la presente invención se usa como acondicionador de tejidos necesita contener 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 que el compuesto de amonio cuaternario tenga la siguiente fórmula:



en la que R¹ es una cadena de alquilo o alquenilo C₁₂ a C₂₂; R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de

cadena de alquilo C_1 a C_4 y X- es un anión compatible. Un compuesto preferido de este tipo es el compuesto de amonio cuaternario bromuro de cetiltrimetilamonio cuaternario.

5 Una segunda clase de materiales para su uso con la presente invención son los amonios cuaternarios de la estructura anterior en la que R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de cadena de alquilo o alqueno C_{12} a C_{22} ; R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo C_1 a C_4 y X- es un anión compatible.

10 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.

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

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

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

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.

25 La composición comprende opcionalmente una silicona.

Adyuvantes de detergencia o agentes complejantes:

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

Los ejemplos de materiales adyuvantes de detergencia secuestrantes de calcio incluyen polifosfatos de metales alcalinos, tales como tripolifosfato de sodio y secuestrantes orgánicos, tales como ácido etilendiaminatetra-acético.

35 Los ejemplos de materiales adyuvantes de detergencia de precipitación 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.

40 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.

45 Los ejemplos de materiales adyuvantes de detergencia de intercambio iónico de calcio incluyen los diversos tipos de aluminosilicatos cristalinos o amorfos insolubles en agua, 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.

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

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

55 La composición puede contener como adyuvante de detergencia un aluminosilicato cristalino, preferiblemente un aluminosilicato de metales alcalinos, más preferiblemente un aluminosilicato de sodio. Normalmente este está presente a un nivel de menos del 15% en peso. Los aluminosilicatos son materiales que tienen la fórmula general:



60 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 SiO_2 en la fórmula anterior. Pueden prepararse fácilmente mediante la 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 (cuando está presente) es preferiblemente mayor de 5:2, más preferiblemente mayor de 3:1.

Alternativa o adicionalmente a los adyuvantes de detergencia de aluminosilicato, pueden usarse adyuvantes de detergencia de fosfato. En esta técnica el término "fosfato" abarca especies de difosfato, trifosfato y fosfonato. Otras formas de adyuvante de detergencia 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 detergencia de fosfato, es decir, contiene menos del 1% en peso de fosfato.

10 Enzimas

La composición puede comprender una o más enzimas, que proporcionan rendimiento de limpieza, cuidado del tejido y/o beneficios de higiene.

15 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 que fluoresce son: compuestos de di-estirilbifenilo, por ejemplo Tinopal (marca comercial) CBS-X, compuestos de ácido di-aminaestilbenodi-sulfónico, 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-hidroxiethyl)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.

30 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 de perfumes adecuados en la 1992 International Buyers Guide (Guía del comprador internacional de 1992) de la CTFA (Asociación de Cosméticos, Artículos de Tocador y Fragancias), publicada por CFTA Publications y OPD 1993 Chemicals Buyers Directory (Directorio de Compradores de Productos Químicos de la OPD de 1993), 80ª edición anual, publicado por Schnell Publishing Co.

Es común que una pluralidad de componentes de perfume estén presentes en una formulación. En las composiciones de la presente invención se prevé que habrá 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, preferiblemente del 15 al 25% en peso son notas de salida. Las notas de salida se definen 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 el perfume y la nota de cabeza 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 peróxigeno, por ejemplo, percarbonato de sodio, perborato de sodio y perácido.

50 Polímeros

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

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

60 **Parte experimental**

Ejemplo 1

SÍNTESIS DE YODURO DE 1,5-DIMETIL-2-[(4-DIMETILAMINO)-FENILAZO]-PIRIDINIO

(i) *Preparación de tinte disperso, 5-metil-2-[(4-dimetilamino)-fenilazo]-piridina.* Se añadieron 2-amino-5-picolina (2,16

g) y sodamida (suspensión al 50% p/p en tolueno, 1,56 g) a tolueno (60 ml) y se calentó la mezcla hasta reflujo durante 30 min. Se añadió 4-nitroso-N,N-dimetilanilina (3 g, 0,02 m) en porciones pequeñas (reacción exotérmica) y se continuó el calentamiento a reflujo, en argón, durante 3 horas. Tras enfriar se evaporó la mezcla hasta sequedad a presión reducida para dejar un residuo alquitranado que se extrajo con ácido acético caliente (2 x 100 ml). El rendimiento del material insoluble marrón rojizo restante era de 2,3 g. Se neutralizaron los extractos de ácido acético añadiendo cuidadosamente líquido de hidróxido de sodio (40%) hasta pH 7: esto dio como resultado un cambio de color, de violeta a marrón, y se recogió el sólido alquitranado precipitado. Éste se lavó con agua varias veces, mediante decantación, y se extrajo el sólido restante con cloruro de metileno. Se secaron los extractos de cloruro de metileno combinados, se eliminó el disolvente y se sometió a cromatografía el residuo sobre gel de sílice. El producto deseado era un sólido cristalino de color rojo oscuro (0,57 g, 12%), p.f. 152-154°C.

(ii) *Preparación de yoduro de 1,5-dimetil-2-[(4-dimetilamino)-fenilazo]-piridinio*. Se añadió 5-metil-2-[(4-dimetilamino)-fenilazo]-piridina (0,7 g) a cloruro de metileno (25 ml), seguido por yodometano (11,4 g), y se calentó la mezcla hasta reflujo durante 8 horas. Se añadió acetato de etilo (30 ml) y se separó por destilación el cloruro de metileno y el yodometano residual. Al enfriar, se recogió un sólido cristalino, se lavó con acetato de etilo adicional (30 ml) y se secó.

Rendimiento 1,4 g, p.f. 210-213°C.

20 Ejemplo 2

SÍNTESIS DE YODURO DE 1-METIL-2-[(4-DIMETILAMINO)-FENILAZO]-QUINOLINIO

(i) *Preparación del tinte disperso 2-[(4-dimetilamino)-fenilazo]-quinolina*.

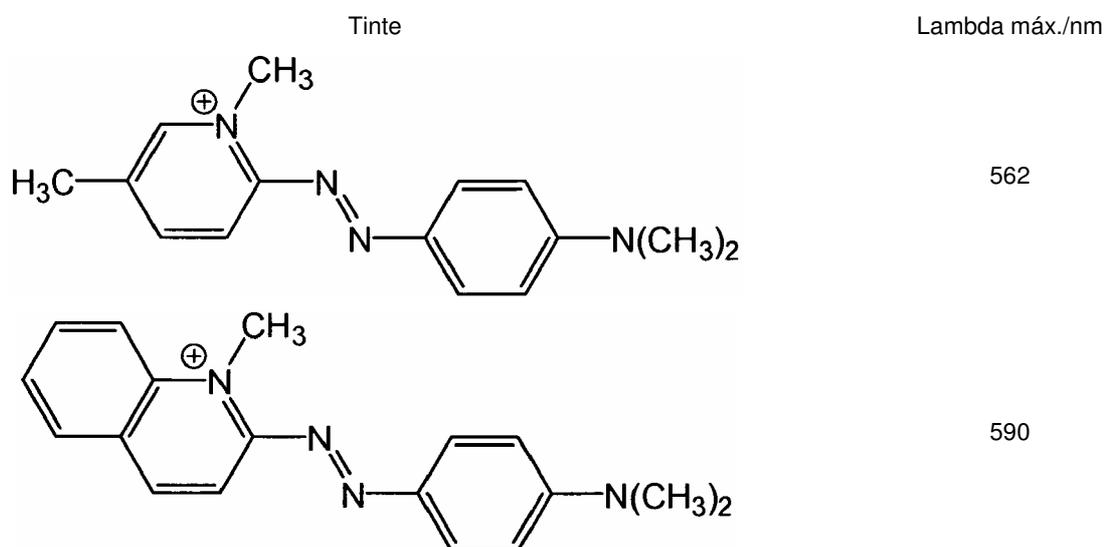
La escala (0,02 m) y el método empleados fueron similares a los usados para la preparación de 5-metil-2-[(4-dimetilamino)-fenilazo]-piridina, pero sustituyendo la 2-aminopiridina por 2-aminoquinolina (2,88 g, 0,02 m). Además, se permitió que la suspensión en tolueno de 2-aminoquinolina y sodamida se enfriase antes de añadir la 4-nitroso-N,N-dimetilanilina (3 g, 0,02 m). Tras la eliminación de tolueno se agitó el alquitrán residual con cloruro de metileno y se hizo pasar a través de gel de sílice. Se recogió el eluato, se eliminó el disolvente y se trató el residuo con isopropanol para proporcionar un sólido marrón, p.f. 149-151°C.

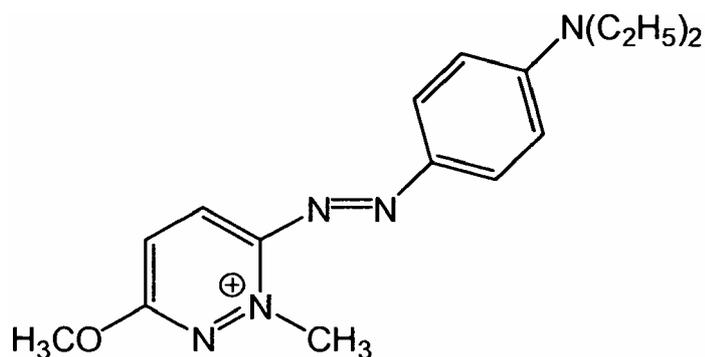
(ii) *Preparación de yoduro de 1-metil-2-[(4-dimetilamino)-fenilazo]-quinolinio*. Se calentaron 2-[(4-dimetilamino)-fenilazo]-quinolina (1,1 g, 0,004 m) y yodometano (11,4 g, 0,08 m) en cloruro de metileno (20 ml) a reflujo durante 18 h. Se permitió que la mezcla se enfriase y se recogió un producto sólido, un sólido microcristalino violeta verdoso.

Rendimiento 1,65 g, 85%, p.f. 223-225°C.

40 Ejemplo 3

Se registraron los espectros de UV-Vis en agua tamponada hasta pH=7 de los tintes. Se registraron los espectros en una celda de 1 cm con una densidad óptica de 1.





566

Ejemplo 4

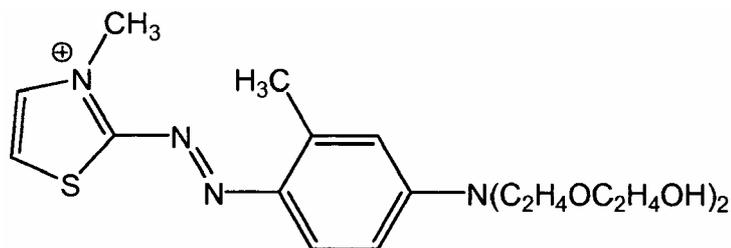
5 Se añadieron los tintes enumerados a continuación a un polvo de lavado de manera que cuando se disolvieron 4 g/l del polvo en agua, la densidad óptica a la $\lambda_{\text{máx}}$ del tinte en el intervalo 400-700 nm era de 1 a 5 cm. De esta manera se añadió la misma cantidad de color a cada polvo. El polvo de lavado contenía tensioactivo LAS al 20%, Na_2CO_3 al 30%, NaCl al 40%, los compuestos minoritarios restantes incluían calcita y agente que fluoresce y humedad. Se usó el polvo de lavado para lavar una mezcla 1:1:1 de tela de algodón tejido blanca, tela de poliéster blanca y tela de nailon-elastano blanca. Esto simula los tipos de tejidos mezclados que se encuentran en cargas de lavado domésticas. Se realizaron los lavados en agua dura con 26^º franceses de dureza a 293 K con una razón de líquido de lavado con respecto a tela de 30:1. Los lavados duraron 30 minutos y les siguieron 2 aclarados de 1 minuto en agua dura con 26^º franceses de dureza a 293 K. Tras el lavado se secaron los tejidos y se midió su color usando un reflectómetro (excluido el UV) y se expresó el color como valores de CIE $L^*a^*b^*$. Se calcularon los valores de ΔE (en comparación con el control lavado sin tinte) a partir de ésto.

15

Se repitió el experimento usando agua de lavado a 333 K y agua de aclarado a 293 K.

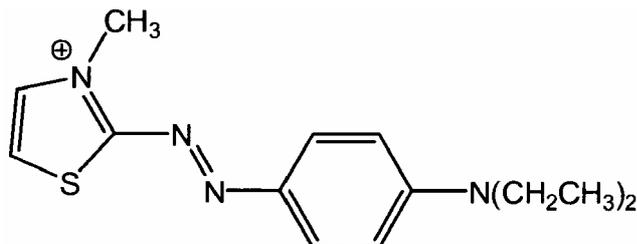
La tabla a continuación muestra los valores de ΔE obtenidos en el experimento para algodón.

Tinte	ΔE 293 K	ΔE 333 K
	14,3	15,0
	23,3	13,8
	11,6	13,3



7,3 9,5

Ejemplo comparativo



6,9 10,5

Ejemplo comparativo

Violeta básico 35 es un tinte monoazoico de tiazol catiónico

9,8 10,2

Ejemplo comparativo

Azul básico 159 es un tinte monoazoico de 3,5-tiadiazol, catiónico

5,1 5,6

Ejemplo comparativo

5 Los tintes de la presente invención proporcionaron más color a la tela tal como se indica por sus mayores valores de ΔE .

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

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 piridina/piridazina catiónico	0,0015	0,002	0,002	0,003
Agente que fluoresce	0,1	0,15	0,05	0,3
Agua/impurezas/componentes minoritarios	Resto	Resto	Resto	Resto

10 Las formulaciones de polvo A, B, C y D se prepararon con los tres piridina/piridazina del ejemplo 3 al nivel indicado.

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

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 que fluoresce	0,1	0,15	0,05	0,3
Tinte de piridina/piridazina catiónico	0,002	0,003	0,0008	0,004
Agua/impurezas/componentes minoritarios	Resto	Resto	Resto	Resto

5 Las formulaciones de polvo A, B, C y D se prepararon con los tres piridina/piridazina del ejemplo 3 al nivel indicado.

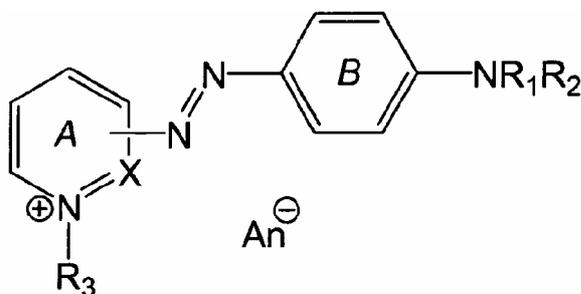
Para formulaciones tanto de polvo como líquidas, los niveles de enzima se facilitan como porcentaje de enzima pura. NI(7EO) se refiere a $R-(OCH_2CH_2)_nOH$, en el que R es una cadena alquilo de C12 a C15 y n es 7. NaLAS es alquilbencenosulfonato lineal (LAS) y (SLES(3EO)) es sulfato de polietoxilato (3,0) de alquilo C₁₂-C₁₈. Alquilsulfato de Na es PAS.

10 También se creó una formulación de acondicionador de tres aclarados, para su uso en la etapa de aclarado del lavado. Contení el 13,7% en peso de cloruro de N,N-di(seboiloxietil)-N,N-dimetilamonio, el 1,5% en peso de perfume, el 0,001% en peso de las tres piridina/piridazina del ejemplo 3, compuestos minoritarios restantes y agua.

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, desde el 0,005 hasta el 2% en peso de un agente que fluoresce y desde el 0,0001 hasta el 0,1% en peso de un tinte de piridina/piridazina catiónico azul o violeta de la siguiente estructura:



10 en la que:

X se selecciona de: N; CH; y C-N=N-fenil(B)-para-NR1R2;

- 15 R1 y R2 se seleccionan independientemente de H, alquilo, arilo; alquilarilo; ésteres de alquilo; 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,

20 el anillo A puede estar condensado adicionalmente con un anillo de benceno; y An⁻ 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 los que el bencilo y el fenilo pueden estar sustituidos con un grupo seleccionado de: -O-alquilo C1-C6, -alquilo C1-C6.

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 B lleva 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.

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.

- 45 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, en la que el agente que fluoresce se selecciona 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]estilbena-2,2'-disulfonato de disodio, 4,4'-bis[[(4-anilino-6-morfolino-1,3,5-triazin-2-il)]amino]estilbena-2,2'-disulfonato de disodio y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de disodio.

- 55 10. 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 piridina/piridazina catiónico tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo la disolución acuosa desde 1 ppb hasta 1 ppm del tinte de piridina/piridazina catiónico, y desde 0 ppb hasta 1 ppm de otro tinte o pigmento seleccionado de: pigmentos, tintes hidrófobos y tintes directos;

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

(ii) opcionalmente aclarar el material textil; y

10 (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 que fluoresce.