

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 965**

51 Int. Cl.:

C11D 3/395 (2006.01)

C11D 3/40 (2006.01)

C09B 31/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2010 E 10700439 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014 EP 2403931**

54 Título: **Iniciadores de radicales de tinte**

30 Prioridad:

05.03.2009 EP 09154380

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

08.07.2014

73 Titular/es:

**UNILEVER N.V. (100.0%)
Weena 455
3013 AL Rotterdam, NL**

72 Inventor/es:

BATCHELOR, STEPHEN NORMAN

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 473 965 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

Iniciadores de radicales de tinte

5 **Campo de la invención**

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

10 **Antecedentes de la invención**

10 Los radicales orgánicos son compuestos que contienen carbono que son paramagnéticos. La mayoría de los radicales orgánicos son inestables y se descomponen rápidamente en compuestos no paramagnéticos. Los radicales orgánicos inestables son compuestos intermedios reactivos útiles que pueden usarse para varios procedimientos químicos y biológicos valiosos. Se conoce bien que los radicales orgánicos inestables inician reacciones de polimerización que conducen a polímeros técnicamente útiles. Los documentos WO 01/44127 y WO 01/44424 (ambos de Unilever) enseñan el uso de un radical orgánico inestable para blanquear sustratos. El documento WO 04/072217 (Unilever) enseña el uso de radicales orgánicos inestables generados de manera fotolítica para eliminar células de mamífero.

20 Los fotoiniciadores de radicales se usan ampliamente para producir de manera eficaz radicales orgánicos inestables. Los fotoiniciadores absorben luz UV y luego experimentan reacción de escisión o abstracción para producir radicales. Los fotoiniciadores son difíciles de usar en muchos sustratos heterogéneos debido a su baja sustantividad.

25 El documento WO 02/088292 se refiere a una composición de iniciador de radicales que puede usarse en el cuidado del color y en sistemas de tratamiento de manchas, incluyendo composiciones de tensioactivo.

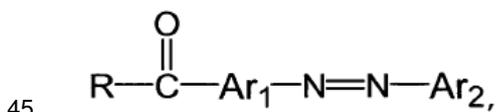
El documento WO 2006/024612, concedido a CIBA, da a conocer tintes unidos a compuestos de ftalocianina que actúan como generadores de oxígeno singlete en presencia de luz.

30 El documento WO 2007/082803 se refiere a un procedimiento para mejorar la blancura de fibras, cuando se tratan con al menos un tinte disperso en un procedimiento de lavado de ropa.

Sumario de la invención

35 Los fotoiniciadores de radicales son difíciles de dirigir a materiales textiles. Se ha encontrado que la unión de iniciadores de radicales a un tinte sustantivo de tejidos permite dirigir el iniciador de radicales a un material textil. Se ha observado fotoblanqueo y matizado de materiales textiles tratados con los fotoiniciadores de radicales de tinte. También sea observado que el tinte no muestra decoloración sustancial debido a la producción de radicales pero que las manchas del tejido se blanquean.

40 En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de detergente que comprende desde el 2 hasta el 70% en peso de un tensioactivo junto con un tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos de la siguiente estructura (I):



50 en la que el carbonilo mostrado en la estructura es no enolizable y el tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos está compuesto por un grupo aromático, Ar_1 , y el Ar_1 está unido de manera covalente directamente a un grupo azo, estando unido el grupo azo de manera covalente directamente a un segundo grupo aromático, Ar_2 , y R se selecciona de:

55 un grupo que tiene desde 3 hasta 30, preferiblemente de 3 a 24, átomos de carbono que tiene desde: 0 hasta 2 átomos de fósforo, desde 0 hasta 3 átomos de azufre, desde 0 hasta 3 átomos de oxígeno y desde 0 hasta 3 átomos de nitrógeno;

un grupo que tiene desde 3 hasta 30, preferiblemente de 3 a 24, átomos de carbono que tiene desde: 0 hasta 2 átomos de fósforo, desde 0 hasta 3 átomos de azufre, desde 0 hasta 3 átomos de oxígeno y desde 0 hasta 3 átomos de nitrógeno y forma un anillo de seis o cinco miembros uniéndose covalentemente a Ar_1 .

60 En otro aspecto la presente invención proporciona un método doméstico de tratar un material textil, comprendiendo el método las etapas de:

(i) tratar un material textil con una disolución acuosa del tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos, comprendiendo la disolución acuosa desde 1 ppb hasta 1 ppm del tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos; y desde 0,0 g/l hasta 3 g/l de un tensioactivo;

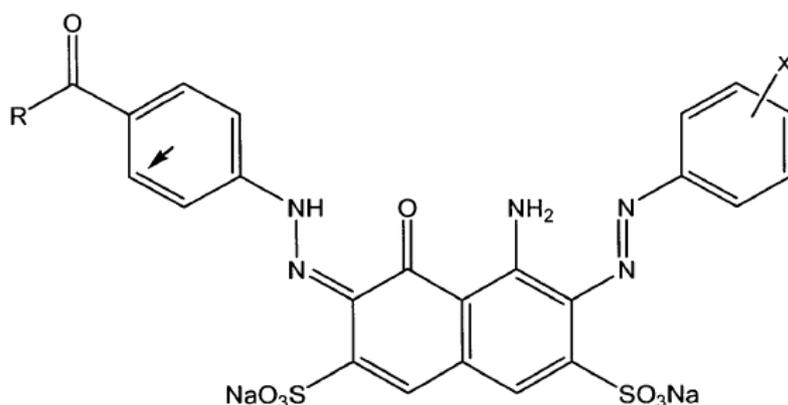
5 (ii) aclarar opcionalmente; y

(iii) secar el material textil en presencia de luz solar natural.

Se prefiere que la disolución acuosa usada en el método tenga un agente que fluoresce presente y/o perfume.

10 La presente invención también se extiende al tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos. Los tintes de fotoiniciador de radicales cetónicos preferidos se detallan inmediatamente a continuación.

15 En un aspecto adicional, la presente invención también proporciona un tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos de la forma:



20 en la que, el carbonilo unido directamente a R mostrado en la estructura es no enolizable, y:

X está en para y/u orto y X se selecciona de: -H; -CN; -F; -Cl; -Br; -NO₂; -CH₂Cl; -CF₃; -NHC(O)CH₃; -N⁺(Me)₃; -N⁺(Et)₃; y -N⁺(Pr)₃; y

R se selecciona de:

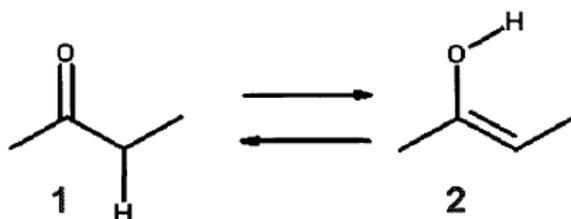
25 un grupo que tiene desde 3 hasta 30, preferiblemente de 3 a 24, átomos de carbono que tiene desde: 0 hasta 2 átomos de fósforo, desde 0 hasta 3 átomos de azufre, desde 0 hasta 3 átomos de oxígeno y desde 0 hasta 3 átomos de nitrógeno;

30 un grupo que tiene desde 3 hasta 30, preferiblemente de 3 a 24, átomos de carbono que tiene desde: 0 hasta 2 átomos de fósforo, desde 0 hasta 3 átomos de azufre, desde 0 hasta 3 átomos de oxígeno y desde 0 hasta 3 átomos de nitrógeno y forma un anillo de seis miembros uniéndose covalentemente a la posición indicada por la flecha.

35 Preferiblemente el tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos está presente en la composición de detergente desde el 0,00001 hasta el 1% en peso, lo más preferiblemente del 0,0001 al 0,01% en peso.

Descripción detallada de la invención

40 El grupo R (y Ar₁) del tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos es no enolizable con la cetona (cetona de puente) unida directamente a Ar₁ (y R). Es decir que el grupo R no lleva un hidrógeno alfa a la cetona. El proceso de tautomería cetoenólica se muestra directamente a continuación en el esquema.



Preferiblemente, el tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos es de color azul o violeta. Preferiblemente el tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos da un color azul o violeta a la tela con un ángulo de tono de 250-345, más preferiblemente de 265 a 330, lo más preferiblemente de 270 a 300. La tela usada para determinar el ángulo de tono es tejido para sábanas de algodón tejido no mercerizado blanqueado.

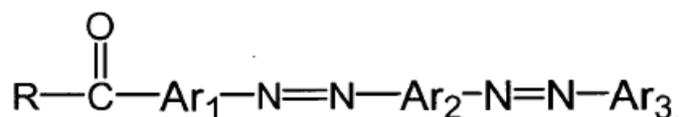
5 Se prefiere que Ar₁ y Ar₂ se seleccionen independientemente de: fenilo; naftilo; piridinilo; pirimidinilo; pirazinilo, triazolilo; piridazinilo; 1,3,5-triazinilo; quinolinilo; isoquinolinilo; quinoxalinilo; imidazolilo; pirazolilo; bencimidazolilo; isotiazolilo; oxazolidinilo; pirrolilo; carbazolilo; indolilo; isoindolilo; furanilo; benzofuranilo; isobenzofuranilo; isoindolilo; tiofenilo; benzotiofenilo; benzo[c]tiofenilo; imidazolilo; purinilo; indazolilo; oxazolilo; benzoxazolilo; isoxazolilo; bencisoxazolilo; tiazolilo; benzotiazolilo; naftalenilo; quinolinilo; isoquinolinilo; pirazinilo; quinoxalinilo; pirimidinilo; quinazolinilo; piridazinilo; y, cinolinilo, y en los que los heterociclos que contienen nitrógeno sean neutros o estén cuaternizados por grupos alquilo. Los grupos alquilo de los heterociclos cuaternizados que contienen nitrógeno son preferiblemente metilo o etilo.

15 Se prefiere más que Ar₁ y Ar₂ se seleccionen independientemente de: fenilo; y naftilo.

Ar₂ está sustituido preferiblemente por un grupo amina, lo más preferiblemente -NH₂.

El tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos es preferiblemente de la forma:

20

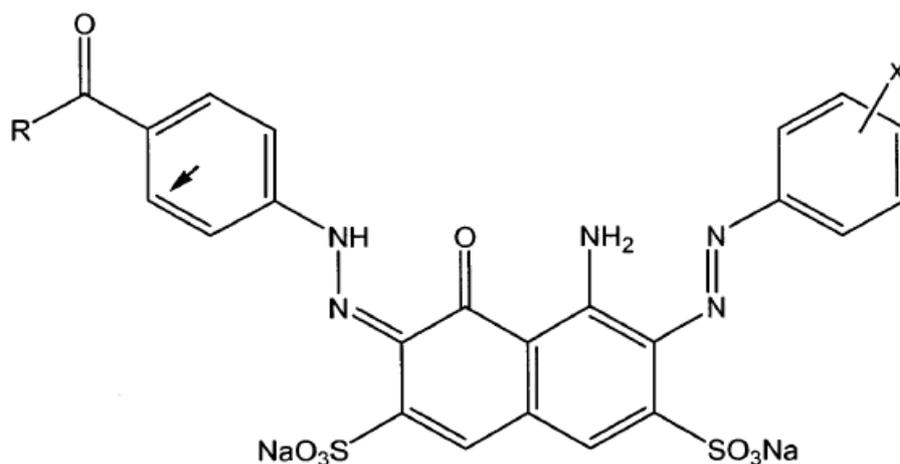


Ar₃ puede estar sustituido por un grupo azo adicional que está unido covalentemente a un grupo aromático o heteroaromático que a su vez también puede estar sustituido por un grupo azo adicional que está unido covalentemente a un grupo aromático o heteroaromático; estos grupos aromáticos o heteroaromáticos adicionales se seleccionan de Ar₁ (Ar₂) tal como se define en el presente documento. Los grupos Ar₁, Ar₂, (y si está presente) Ar₃ y grupos aromáticos adicionales se seleccionan todos ellos independientemente.

25

El tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos es lo más preferiblemente de la forma:

30



en la que, el carbonilo unido directamente a R mostrado en la estructura es no enolizable, y:

35 X está en para y/u orto y es H o un grupo electroceptor; y,

R se selecciona de:

40 un grupo que tiene desde 3 hasta 30, preferiblemente de 3 a 24, átomos de carbono que tiene desde: 0 hasta 2 átomos de fósforo, desde 0 hasta 3 átomos de azufre, desde 0 hasta 3 átomos de oxígeno y desde 0 hasta 3 átomos de nitrógeno;

un grupo que tiene desde 3 hasta 30, preferiblemente de 3 a 24, átomos de carbono que tiene desde: 0 hasta 2 átomos de fósforo, desde 0 hasta 3 átomos de azufre, desde 0 hasta 3 átomos de oxígeno y desde 0 hasta 3 átomos

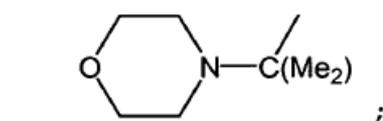
de nitrógeno y forma un anillo de seis miembros uniéndose covalentemente a la posición indicada por la flecha. El sustituyente X está lo más preferiblemente en para. X se selecciona más preferiblemente de: -CN; -F; Cl; -Br; -NO₂; -CH₂Cl; -CF₃; -NHC(O)CH₃; -N⁺(Me)₃; -N⁺(Et)₃; y -N⁺(Pr)₃.

- 5 R se selecciona preferiblemente de: fenilo; 2,4,6-trimetilfenilo; un óxido de fosfina; un fosfinato; -CR₂R₃R₄, en el que R₂, R₃, R₄ pueden seleccionarse independientemente de -alquilo-C₁-C₈; -O-alquilo-C₁-C₈; fenilo; -OH; amina, CN, halógeno y -SO₂-fenilo, con la condición de que no más de uno de R₂, R₃, R₄ sea -OH, fenilo; amina, CN, halógeno y -SO₂-fenilo y no más de dos de R₂, R₃, R₄ sean -O-alquilo-C₁-C₈; y, un grupo tal como RCOAr₁ forma un grupo seleccionado de: una quinona, tioxantona y xantona. Una clase preferida de fotoiniciador de radicales de tinte son aquellos en los que RCOAr₁ forma un grupo seleccionado de: una quinona, tioxantona y xantona; estas estructuras se encuentran en algunos de los ejemplos preferidos del iniciador de radicales cetónicos a continuación.

Los grupos preferidos para R son aquellos seleccionados de: C₆H₅-; 2,4,6-trimetilfenilo;



p-Me-C₆H₄-S(O)₂-C(Me)₂-; Me₂C(CN)-; Me₂C(OH)-;



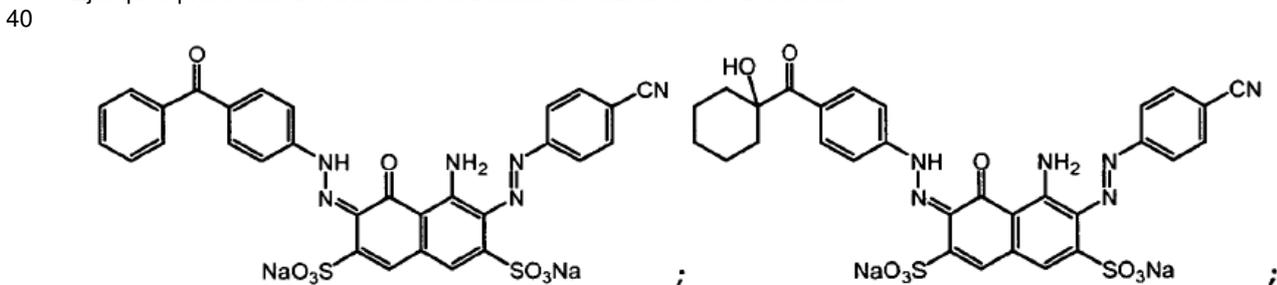
C₆H₅-C(Me)₂-; C₆H₅-C(O)-P(O)(*n*-Pr)-; y t-Bu-. R es lo más preferiblemente fenilo.

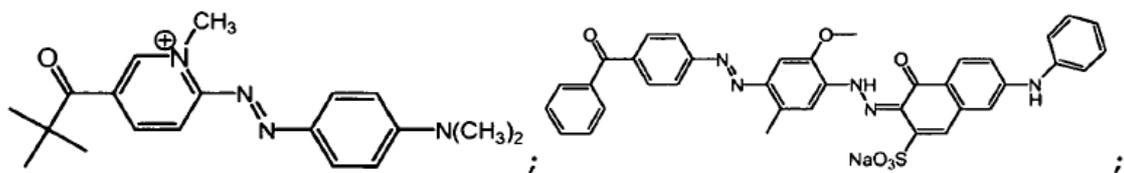
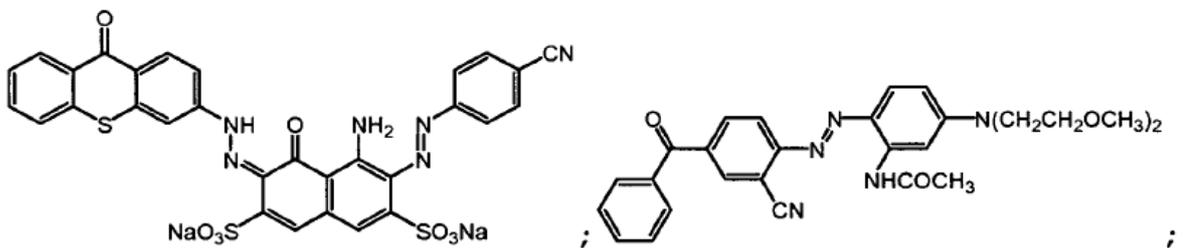
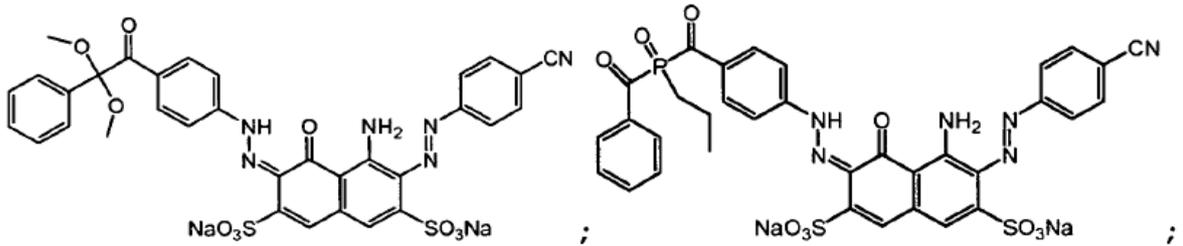
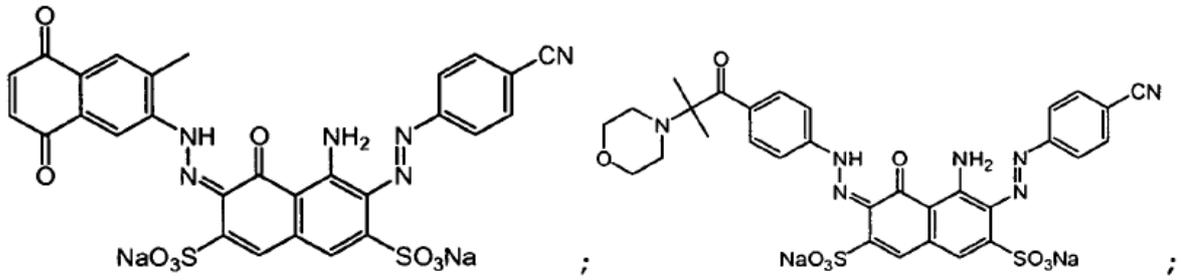
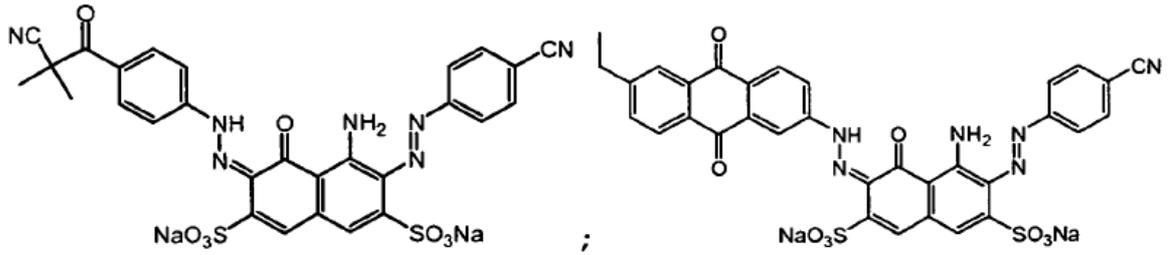
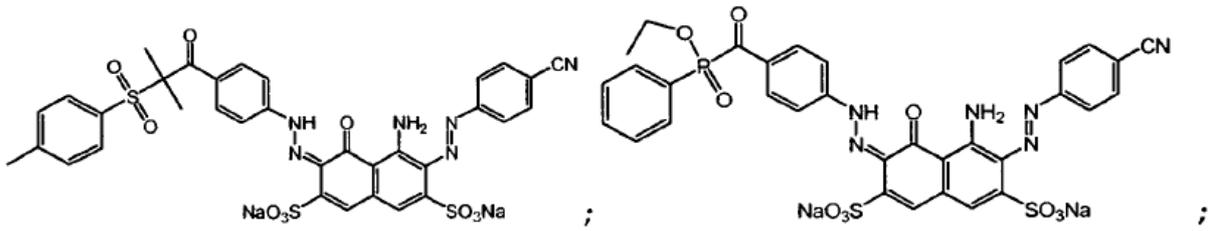
Los grupos electroaceptores usados en el presente documento son grupos que tienen un valor de σ_p de constante de sustituyente de Hammett de al menos 0,1, más preferiblemente de al menos 0,30.

- 25 Los ejemplos específicos del grupo electroceptor que tiene un valor de σ_p de 0,20 o más incluyen un grupo acilo, un grupo aciloxilo, un grupo carbamoilo, un grupo alquilocarbonilo, un grupo ariloxicarbonilo, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo dialquilfosfona, un grupo diarilfosfona, un grupo diarilfosfinilo, un grupo alquilsulfonilo, un grupo arilsulfonilo, un grupo alquilsulfonilo, un grupo arilsulfonilo, un grupo sulfoniloxilo, un grupo aciltio, un grupo sulfamoilo, un grupo tiocianato, un grupo tiocarbonilo, un grupo alquilo halogenado, un grupo alcoxilo halogenado, un grupo ariloxilo halogenado, un grupo alquilamino halogenado, un grupo alquiltio halogenado, un grupo arilo sustituido por otro grupo electroceptor que tiene un valor de σ_p de 0,20 o más, un grupo heterocíclico, un átomo de halógeno, un grupo azo.

- 35 El tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos puede estar sustituido adicionalmente por grupos orgánicos no cargados que tienen un peso molecular total inferior a 400. Los grupos orgánicos no cargados preferidos se seleccionan de: NHCOCH₃, CH₃, C₂H₅, CH₃O, C₂H₅O, amina, Cl, F, Br, I, NO₂, CH₃SO₂ y CN.

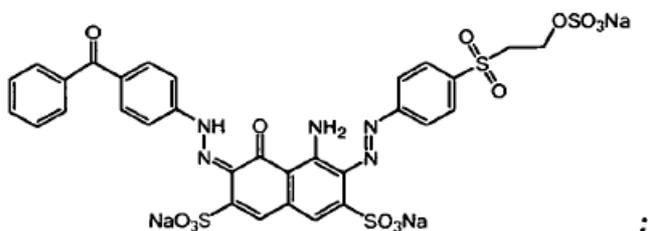
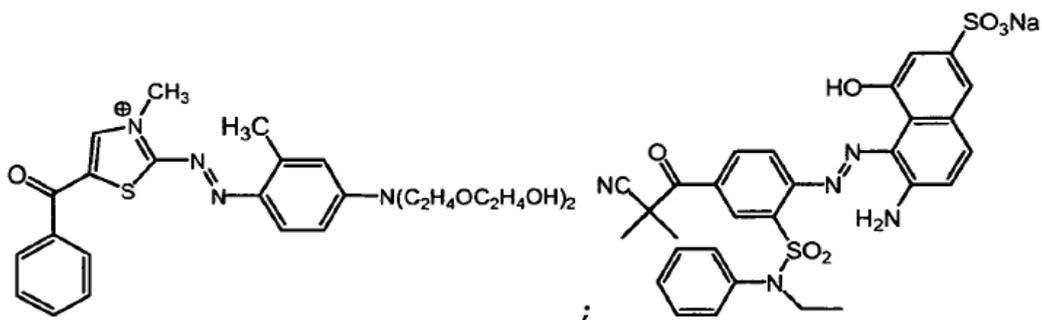
Ejemplos preferidos del tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos son:



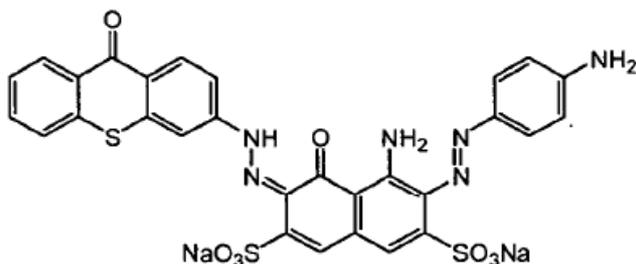


5

10



5 y



Otros tintes

10 En una realización preferida de la invención, pueden estar presentes otros colorantes de matizado que se acumulan a lo largo de múltiples lavados, contrarrestando de ese modo el efecto de amarilleamiento y agrisado a largo plazo. Se seleccionan preferiblemente de pigmento azul y violeta tal como pigmento violeta 23, tintes disolventes y dispersos tales como violeta disolvente 13, violeta disperso 28, tintes directos bis-azoicos tales como violeta directo 15 9, 35, 51 y 99, y tintes directos de trifenodioxazina tales como violeta directo 54.

Incluso más preferida es la presencia de tintes de azina ácida tal como se describe en el documento WO 2008/017570; el nivel de los tintes de azina ácida debe estar en el intervalo de desde el 0,0001 hasta el 0,1% en peso.

20 Pueden estar presentes fotoblanqueadores adicionales tales como ftalocianinas de Zn/Al sulfonadas.

25 Para la adición a la formulación granular, el tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos puede añadirse a la suspensión que va secarse por pulverización o puede añadirse a través de gránulos dosificados posteriormente.

En la formulación granular, el fotoiniciador de radicales cetónicos de tinte puede granularse con un componente ácido para reducir la hidrólisis en el almacenamiento tal como se comenta en el documento WO 2007/039042 (Unilever).

30 En una realización preferida, el polvo de tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos obtenido de la síntesis de tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos se mezcla con un Na₂OS₄ o NaCl o base granular preparada previamente o formulación de detergente completa para dar de una mezcla del 0,1 al 5% en peso de tinte. Esta mezcla de tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos se mezcla entonces en la formulación granular. El polvo de tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos se forma preferiblemente secando una disolución o suspensión líquida del tinte de

fotoiniciador de radicales cetónicos, por ejemplo mediante secado a vacío, liofilización, secado en secadoras de tambor, Spin Flash® (anhidro), pero lo más preferiblemente mediante secado por pulverización. El polvo de tinte de fotoiniciador de radicales puede molerse antes, durante o después de la preparación de la suspensión. Esta molienda se lleva a cabo preferiblemente en molinos, tales como por ejemplo molinos de bolas, giratorios, de perlas o de arena, o en amasadoras.

Pueden añadirse otros componentes tales como dispersantes o sales de metales alcalinos a la suspensión líquida. El polvo de tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos contiene preferiblemente del 20 al 100% en peso del tinte.

Preferiblemente, el polvo de tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos tiene un tamaño de partícula promedio, APS, de desde 0,1 hasta 300 micrómetros, preferiblemente de 10 a 100 micrómetros. Preferiblemente, esto se mide mediante un analizador de tamaño de partículas por difracción láser, preferiblemente un dispositivo Malvern HP con lente de 100 mm.

15 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 tensioactivo pueden escogerse 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" publicado por Manufacturing Confectioners Company o en "Tenside-Taschenbuch", H. Stache, 2ª Ed., Carl Hauser Verlag, 1981. Preferiblemente, los tensioactivos usados están saturados.

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 alquil de C₆ a C₂₂-fenol-óxido de etileno, generalmente de 5 a 25 OE, es decir de 5 a 25 unidades de óxido de etileno por molécula, y los productos de condensación de alcoholes alifáticos de C₈ a C₁₈ primarios o secundarios, lineales o ramificados, con óxido de etileno, generalmente de 5 a 40 OE.

Los compuestos detergentes aniónicos adecuados que pueden usarse son habitualmente 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 los radicales acilo superiores. Ejemplos de compuestos detergentes aniónicos sintéticos adecuados son alquilsulfatos de sodio y potasio, especialmente los obtenidos sulfatando alcoholes de C₈ a C₁₈ superiores, producidos por ejemplo a partir de aceite de sebo o de coco, alquil de C₉ a C₂₀-bencenosulfonatos de sodio y potasio, particularmente alquil de C₁₀ a C₁₅-bencenosulfonatos secundarios lineales de sodio; y alquil gliceril étersulfatos de sodio, especialmente aquellos éteres de los alcoholes superiores derivados de aceite de sebo o de coco y alcoholes sintéticos derivados de petróleo. Los compuestos detergentes aniónicos preferidos son alquil de C₁₁ a C₁₅-bencenosulfonatos de sodio y alquil de C₁₂ a C₁₈-sulfatos de sodio. También son aplicables tensioactivos tales como los descritos en el documento EP-A-328 177 (Unilever), que muestran resistencia a la precipitación por sales, los tensioactivos de alquilpoliglucósido descritos en el documento EP-A-070 074 y alquilmonoglucósidos.

Los sistemas de tensioactivo preferidos son mezclas de materiales activos 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). Especialmente preferido es el sistema de tensioactivo que es una mezcla de una sal de metales alcalinos de un sulfato de alcohol primario de C₁₆ a C₁₈ junto con un etoxilato de 3 a 7 OE de alcohol primario de 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 tensioactivo. Los tensioactivos aniónicos pueden estar presentes por ejemplo en cantidades en el intervalo de desde aproximadamente el 5% hasta aproximadamente el 40% en peso del sistema de tensioactivo.

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

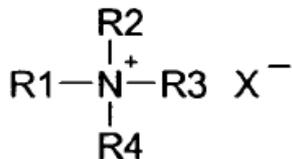
Compuesto catiónico

Cuando se usa la presente invención como acondicionador de tejidos, no es necesario que contenga un compuesto catiónico.

Los más preferidos son compuestos de amonio cuaternario.

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

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



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

10 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 alqueno o alquilo de C₁₂ a C₂₂; R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de cadenas de alquilo de C₁ a C₄ y X es un anión compatible.

15 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 (Procter and Gamble).

20 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.

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

El material de suavizado 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.

30 La composición comprende opcionalmente una silicona.

Agentes adyuvantes o complejantes

35 Los materiales adyuvantes pueden seleccionarse de 1) materiales secuestrantes de calcio, 2) materiales precipitantes, 3) materiales de intercambio de ión calcio y 4) mezclas de los mismos.

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

40 Los ejemplos de materiales adyuvantes precipitantes incluyen ortofosfato de sodio y carbonato de sodio.

45 Los ejemplos de materiales adyuvantes de intercambio de ión 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 agente adyuvante o complejante tal como ácido etilendiaminotetraacético, ácido dietilentriaminopentacético, ácido alquil o alquenoilsuccínico, ácido nitrilotriacético u otros adyuvantes mencionados a continuación. Muchos adyuvantes también son agentes estabilizantes de blanqueo en virtud de su capacidad para complejar iones metálicos.

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

55 La composición puede contener como adyuvante un aluminosilicato cristalino, preferiblemente un aluminosilicato de metales alcalinos, más preferiblemente un aluminosilicato de sodio. Éste está presente normalmente a un nivel inferior al 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 de ión calcio de al menos 50 mg CaO/g. Los aluminosilicatos de

sodio preferidos contienen 1,5-3,5 unidades de SiO₂ 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.

5 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).

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

Agente fluorescente

15 La composición comprende preferiblemente un agente fluorescente (abrillantador óptico). Los agentes fluorescentes se conocen bien 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 usados 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
20 fluoresce son: compuestos de di-estirilbifenilo, por ejemplo Tinopal (marca comercial) CBS-X, compuestos de ácido diaminoestilbenodisulfónico, 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, 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'-
25 disulfonato de disodio y 4,4'-bis(2-sulfoestiril)bifenilo de disodio.

Se prefiere que la disolución acuosa usada en el método tenga un agente que fluoresce presente. Cuando está presente un agente que fluoresce en la disolución acuosa usada en el método, está preferiblemente en el intervalo de desde 0,0001 g/l hasta 0,1 g/l, preferiblemente de 0,001 a 0,02 g/l.

Perfume

30 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 and OPD 1993 Chemicals Buyers Directory 80ª edición anual, publicado por Schnell Publishing Co.

40 Es corriente que una pluralidad de componentes de perfume esté presente en una formulación. En las composiciones de la presente invención está previsto que haya cuatro o más, preferiblemente cinco o más, más preferiblemente seis o más o incluso siete o más componentes de perfume diferentes.

45 En las 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 limón, linalol, acetato de linalilo, lavanda, dihidromircenol, óxido de rosa y cis-3-hexanol.

El perfume y la nota de salida pueden usarse para señalar el beneficio de blancura de la invención.

50 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.

Polímeros

55 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 de metacrilato de laurilo/ácido acrílico.

60 Los polímeros presentes para evitar la deposición de tinte, por ejemplo poli(vinilpirrolidona), poli(N-óxido de vinilpiridina) y poli(vinilimidazol), preferiblemente están ausentes de la formulación.

Enzimas

La composición de tratamiento para el lavado de ropa puede contener una enzima.

65

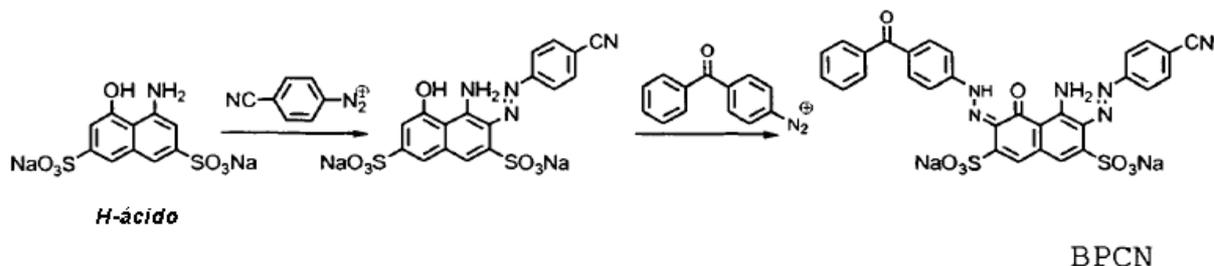
Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis

Las reacciones de acoplamiento de azo se tratan ampliamente en la bibliografía, por ejemplo Industrial Dyes, K.Hunger ed., Wiley VCH 2003 ISBN 3-527-30426-6.

5

Se sintetizó el tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos a continuación (BPCN) según el esquema de 2 fases:



10 En la primera fase, realizada a pH=1-2, se acopló H-ácido con una sal de diazonio para formar un derivado de monoazo "acoplado a ácido" en el que el acoplamiento había tenido lugar en posición *orto* con respecto al grupo amino del H-ácido (ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico). En la segunda fase realizada a pH=7, el acoplamiento de la sal de diazonio tuvo lugar en posición *orto* con respecto al grupo hidroxilo.

15 Se prepararon las sales de diazonio siguiendo el procedimiento convencional de la amina en HCl/hielo con nitrato de sodio. Se añadió ácido sulfámico hasta que se obtuvo una prueba de yoduro de almidón negativa. Una vez preparadas las sales de diazonio, se usaron inmediatamente para las reacciones de acoplamiento.

20 Se purificó el producto final disolviendo en agua y añadiendo acetona hasta que se produjo precipitación. Entonces se recogió el precipitado como producto final y se secó. Se confirmó la estructura mediante espectroscopía de masas (electrospray de ión negativo). El espectro mostró un ion grande a m/z 655, lo que concuerda con el ión pseudo-molecular (M-H)⁻ para la fórmula propuesta. La HPLC reveló que el producto era de alta pureza (>95%).

25 En esta estructura, R y Ar₁ son ambos fenilo y Ar₂ es un naftol. El naftol porta un Ar₃ aromático adicional a través de un grupo azo que es p-cianofenilo.

Ejemplo 2: Espectro UV-VIS

30 Se registró el espectro UV-VIS del tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos del ejemplo 1 en agua y se obtuvieron los siguientes resultados en el intervalo de 300-800 nm.

BPCN		Ejemplo comparativo	
$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$	$\epsilon/\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$	$\epsilon/\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
607	47000	600	47000
398	12600	395	13200
323	27800	313	30200

Ejemplo 3: Generación de radicales

35 Se mostró la generación de radicales orgánicos inestables a partir del compuesto del ejemplo 1 (BPCN) por medio de un experimento de foto-CIDNP. La técnica de CIDNP se describe en detalle en J.Phys.Chem. 1996, 100, 556-564. La observación de resonancia polarizada (distinta de Boltzmann) en las señales de RMN, tras la excitación con luz de la muestra indica la presencia de radicales fotoiniciados y sus productos de reacción posteriores.

Se realizaron experimentos de CIDNP en estado estacionario usando una lámpara de mercurio de alta presión de 200 W (Hamamatsu LC4) como fuente de irradiación. Tras la presaturación y un destello de lámpara de 300 ms, se aplicó el pulso de radiofrecuencia de observación (1,5 μ s, 30^º) para registrar los espectros de CIDNP. Se usó un pulso de lámpara para evitar el agotamiento de la muestra. Se burbujearon todas las muestras con argón y se mantuvieron en la oscuridad a temperatura ambiente antes de su uso.

Se disolvió la muestra en metanol deuterado. Cuando se realizó el experimento de CIDNP en ausencia de un destello de lámpara, no se observaron señales de RMN debido al pulso de presaturación. En presencia de un destello de lámpara, se observaron señales de RMN polarizada absorbente a las siguientes ppm, 7,53, 7,57, 7,70, 7,72, 7,75, 7,79, 7,82, 7,86, 7,91, 8,2.

En un ejemplo comparativo, el fotoiniciador benzofenona también dio señales de RMN polarizada.

El compuesto, BPCN, produce un radical orgánico inestable con irradiación UV.

Ejemplo 4: Deposición

Se añadió un 0,003% en peso del tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos del ejemplo 1 (BPCN) al detergente A de referencia ECE. Éste se usó para lavar un trozo de algodón tejido. Tras el aclarado y el secado del algodón, la tela era claramente azul lo que indicaba la deposición del iniciador. El % de reflectancia de la tela medida en un reflectómetro a 570 nm fue de 83,4 en comparación con 89,9 para la tela lavada en el detergente ECE sin tinte. La disminución en el % de reflectancia indica la deposición a la tela.

En un ejemplo comparativo, el fotoiniciador benzofenona no mostró deposición a la tela de algodón.

Ejemplo 5: Beneficio del blanqueo

Se añadieron un 0, un 0,005 y un 0,01% en peso del iniciador de radicales del ejemplo 1 (BPCN) a un polvo de lavado. El polvo de lavado contenía un 20% de tensioactivo de LAS, un 30% de Na₂CO₃, un 40% de NaCl, siendo el resto cantidades menores que incluían calcita y agente que fluoresce y humedad. Se usaron los polvos de lavado para lavar juntas 4 telas de algodón tejido blanco y 4 controles manchados de té de algodón modelo (BC1). Se realizaron los lavados en agua de 26^º franceses de dureza a 293K con una razón de líquido con respecto a tela de 10:1 y 4 g/l de polvo. Los lavados duraron 30 minutos y fueron seguidos por 2 aclarados de 1 minuto en agua de 26^º franceses de dureza a 293K. Tras el lavado, se secaron en la secadora la mitad de los tejidos en la oscuridad y se irradió la mitad de los controles en un dispositivo de simulación de condiciones climáticas (HR del 20%, luz solar de Florida simulada, 0,35 W/m² a 340nm) durante 2 horas. Tras el secado, se midieron los espectros de reflectancia de las telas (UV excluido). Se calculó la eliminación de manchas adicional en el control de BC1 producida por la irradiación de luz como $\delta\Delta R_{460}$ tal como

$$\delta\Delta R_{460} = \Delta R_{460} (\text{irradiado}) - \Delta R_{460} (\text{secado en secadora})$$

y

$$\Delta R_{460} = R_{460} (\text{tras el lavado}) - R_{460} (\text{antes del lavado})$$

donde R_{460} es el % de reflectancia a 460 nm. Cuanto más positivo es ΔR_{460} mayor es la eliminación de manchas. Los resultados se facilitan en la tabla a continuación.

% en peso de BPCN en la formulación	$\delta\Delta R_{460}$
0	1,9
0,005	2,5
0,01	2,9

La presencia de BPCN aumenta la eliminación de manchas cuando se irradia.

Ejemplo 6: Fotodecoloración

Se sintetizaron los tintes enumerados en la tabla a continuación y se depositaron sobre tejido de algodón blanco a partir de agua que contenía Na₂SO₄, de manera que la reflectancia a 610 nm se encontraba en el intervalo del 45 al 55%. Se secó el tejido y entonces se irradió en un dispositivo de simulación de condiciones climáticas (HR del 20%, luz solar de Florida simulada, 0,40 W/m² a 340nm) durante 4 horas.

Se midieron los espectros de reflectancia de la tela antes y después de la irradiación y se convirtieron en la función

de remisión K/S tal como

$$K/S = (1-R^2)/2R$$

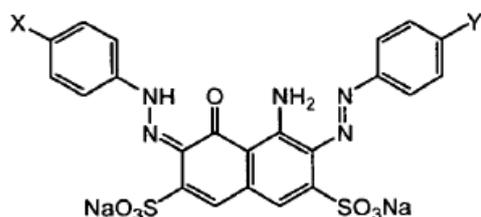
5 donde R = % de reflectancia/100.

10 Para corregir la reflectancia de la tela blanca, se restaron los valores de K/S para la tela blanca de la tela secada. Los valores de K/S son proporcionales a la carga de tinte en el algodón. La comparación de los valores (550-700nm) antes y después de la irradiación permite calcular el % de pérdida de tinte debido a fotodecoloración. Los resultados se resumen en la tabla a continuación.

El tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos X=PhCO e Y =CN (BPCN) con valores facilitados en cursiva muestra fotodecoloración similar o inferior a la de los tintes de comparación.

15 Tabla: Fotodecoloración del tinte con la estructura

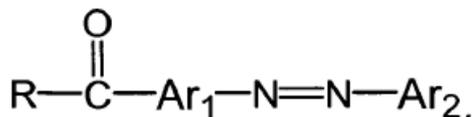
X	Y	Lambda máx. en agua	% de tinte fotodecolorado tras 4 horas de irradiación
CN	F	593	9
CN	CN	600	10
<i>PhCO</i>	CN	608	14
H	NH ₂	599	16
H	NO ₂	619	19
F	F	593	26
CH ₃ O	CN	633	33



REIVINDICACIONES

1. Composición de detergente que comprende desde el 2 hasta el 70% en peso de un tensioactivo junto con un tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos de la siguiente estructura (I):

5



en la que el carbonilo mostrado en la estructura es no enolizable y el tinte de fotoiniciador de radicales cetónicos está compuesto por un grupo aromático, Ar_1 , y el Ar_1 está unido de manera covalente directamente a un grupo azo, estando unido el grupo azo de manera covalente directamente a un segundo grupo aromático, Ar_2 , y R se selecciona de:

10

15

un grupo que tiene desde 3 hasta 30, preferiblemente de 3 a 24, átomos de carbono que tiene desde: 0 hasta 2 átomos de fósforo, desde 0 hasta 3 átomos de azufre, desde 0 hasta 3 átomos de oxígeno y desde 0 hasta 3 átomos de nitrógeno;

20

un grupo que tiene desde 3 hasta 30, preferiblemente de 3 a 24, átomos de carbono que tiene desde: 0 hasta 2 átomos de fósforo, desde 0 hasta 3 átomos de azufre, desde 0 hasta 3 átomos de oxígeno y desde 0 hasta 3 átomos de nitrógeno y forma un anillo de seis o cinco miembros uniéndose covalentemente a Ar_1 .

25

2. Composición de detergente según la reivindicación 2, en la que Ar_1 y Ar_2 se seleccionan independientemente de: fenilo; naftilo; piridinilo; pirimidinilo; pirazinilo, triazolilo; piridazinilo; 1,3,5-triazinilo; quinolinilo; isoquinolinilo; quinoxalinilo; imidazolilo; pirazolilo; bencimidazolilo; isotiazolilo; oxazolidinilo; pirrolilo; carbazolilo; indolilo; isoindolilo; furanilo; benzofuranilo; isobenzofuranilo; isoindolilo; tiofenilo; benzotiofenilo; benzo[c]tiofenilo; imidazolilo; purinilo; indazolilo; oxazolilo; benzoxazolilo; isoxazolilo; bencisoxazolilo; tiazolilo; benzotiazolilo; naftalenilo; quinolinilo; isoquinolinilo; pirazinilo; quinoxalinilo; pirimidinilo; quinazolinilo; piridazinilo; y, cinolinilo, y en la que heterociclos que contienen nitrógeno son neutros o están cuaternizados por grupos alquilo.

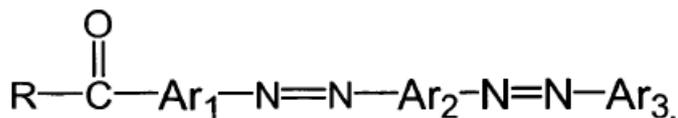
30

3. Composición de detergente según la reivindicación 2, en la que Ar_1 y Ar_2 se seleccionan independientemente de: fenilo; y naftilo.

4. Composición de detergente según cualquier reivindicación anterior, en la que Ar_2 está sustituido por un grupo amina.

35

5. Composición de detergente según cualquier reivindicación anterior, en la que el iniciador de radicales de tinte es de la forma:

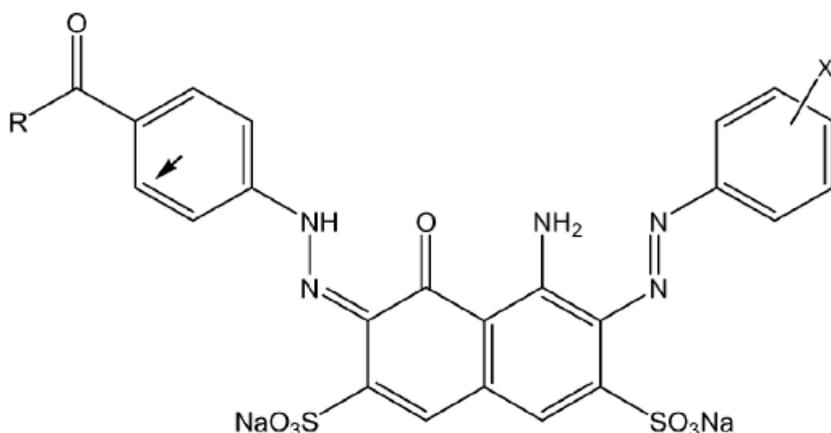


40

en la que Ar_1 y Ar_2 se seleccionan independientemente y son según cualquier reivindicación anterior y Ar_3 se selecciona independientemente y adopta una definición de Ar_1 según cualquier reivindicación anterior, y en la que Ar_3 está sustituido opcionalmente por un grupo azo adicional que está unido covalentemente a un grupo aromático o heteroaromático.

45

6. Composición de detergente según la reivindicación 5, en la que el iniciador de radicales de tinte es de la forma:



en la que:

5 X está en para y/u orto y es H o un grupo electroceptor; y

R se selecciona de:

10 un grupo que tiene desde 3 hasta 30, preferiblemente de 3 a 24, átomos de carbono que tiene desde: 0 hasta 2 átomos de fósforo, desde 0 hasta 3 átomos de azufre, desde 0 hasta 3 átomos de oxígeno y desde 0 hasta 3 átomos de nitrógeno;

15 un grupo que tiene desde 3 hasta 30, preferiblemente de 3 a 24, átomos de carbono que tiene desde: 0 hasta 2 átomos de fósforo, desde 0 hasta 3 átomos de azufre, desde 0 hasta 3 átomos de oxígeno y desde 0 hasta 3 átomos de nitrógeno y forma un anillo de seis miembros uniéndose covalentemente a la posición indicada por la flecha.

7. Composición de detergente según la reivindicación 6, en la que X está en para.

20 8. Composición de detergente según la reivindicación 6 ó 7, en la que X se selecciona de: -CN; -F; Cl; -Br; -NO₂; -CH₂Cl; -CF₃; -NHC(O)CH₃; -N⁺(Me)₃; -N⁺(Et)₃; y -N⁺(Pr)₃.

9. Composición de detergente según cualquier reivindicación anterior, en la que:

R se selecciona de:

25 fenilo; 2,4,6-trimetilfenilo; un óxido de fosfina; un fosfinato; -CR₂R₃R₄, en el que R₂, R₃, R₄ pueden seleccionarse independientemente de -alquilo-C₁-C₈; -O-alquilo-C₁-C₈; fenilo; -OH;

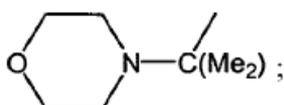
30 amina, CN, halógeno y -SO₂-fenilo, con la condición de que no más de uno de R₂, R₃, R₄ sea -OH, fenilo; -OH; amina, CN, halógeno y -SO₂-fenilo y no más de dos de R₂, R₃, R₄ sean -O-alquilo-C₁-C₈; y

un grupo tal como RCOAr₁ forma un grupo seleccionado de: una quinona, tioxantona y xantona.

35 10. Composición de detergente según la reivindicación 9, en la que R se selecciona de: C₆H₅-; 2,4,6-trimetilfenilo;



p-Me-C₆H₄-S(O)₂-C(Me)₂-; Me₂C(CN)-; Me₂C(OH)-;



40

$C_6H_5-C(Me)_2-$; $C_6H_5-C(O)-P(O)(n-Pr)-$; y $t-Bu-$.

11. Composición de detergente según la reivindicación 10, en la que R se selecciona de: fenilo; y 2,4,6-trimetilfenilo.

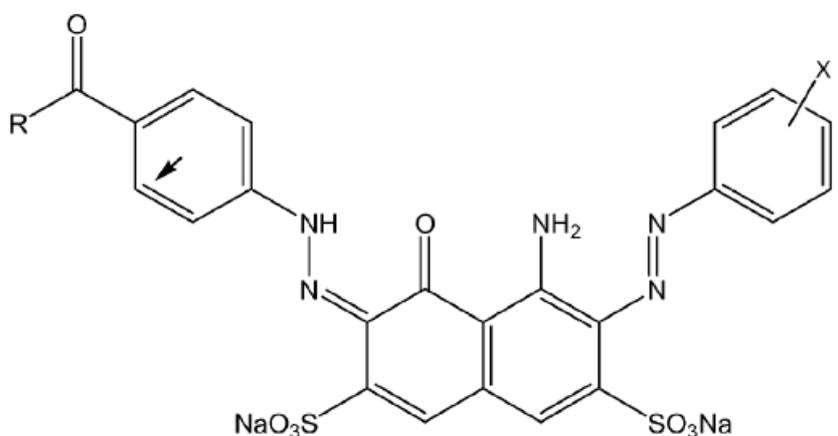
5 12. Composición de detergente según cualquier reivindicación anterior, en la que $RCOAr_1$ forma un grupo seleccionado de: una quinona, tioxantona y xantona.

13. Composición de detergente según cualquier reivindicación anterior, en la que el iniciador de radicales de tinte es un compuesto bis-azoico.

10 14. Composición de detergente según cualquier reivindicación anterior, en la que el iniciador de radicales de tinte es azul o violeta.

15. Iniciador de radicales de tinte de la forma:

15



en la que, el carbonilo unido directamente a R mostrado en la estructura es no enolizable, y:

20 X está en para y/u orto y X se selecciona de: H; -CN; -F; Cl; -Br; -NO₂; -CH₂Cl; -CF₃; -NHC(O)CH₃; -N⁺(Me)₃; -N⁺(Et)₃; y -N⁺(Pr)₃, y

R se selecciona de:

25 un grupo que tiene desde 4 hasta 20 átomos de carbono que tiene desde: 0 hasta 2 átomos de fósforo, desde 0 hasta 3 átomos de azufre, desde 0 hasta 3 átomos de oxígeno y desde 0 hasta 3 átomos de nitrógeno;

30 un grupo que tiene desde 4 hasta 20 átomos de carbono que tiene desde: 0 hasta 2 átomos de fósforo, desde 0 hasta 3 átomos de azufre, desde 0 hasta 3 átomos de oxígeno y desde 0 hasta 3 átomos de nitrógeno y forma un anillo de seis miembros uniéndose covalentemente a la posición indicada por la flecha.

16. Iniciador de radicales de tinte según la reivindicación 15, en el que X está en para.

17. Iniciador de radicales de tinte según la reivindicación 15 ó 16, en el que:

35

R se selecciona de:

40 fenilo; 2,4,6-trimetilfenilo; -CR₂R₃R₄, en el que R₂, R₃, R₄ pueden seleccionarse independientemente de -alquilo-C₁-C₈; -O-alquilo-C₁-C₈; fenilo; -OH; amina, CN, halógeno y -SO₂-fenilo, con la condición de que no más de uno de R₂, R₃, R₄ sea -OH, fenilo; -OH; amina, CN, halógeno y -SO₂-fenilo y no más de dos de R₂, R₃, R₄ y -O-alquilo-C₁-C₈; y

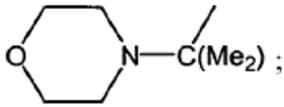
un grupo tal como $RCOAr_1$ forma un grupo seleccionado de: una quinona, tioxantona y xantona.

45 18. Iniciador de radicales de tinte según la reivindicación 17, en el que R se selecciona de: fenilo; y 2,4,6-trimetilfenilo.

19. Iniciador de radicales de tinte según la reivindicación 17, en el que R se selecciona de: C_6H_5- ;



p-Me-C₆H₄-S(O)₂-C(Me)₂- ; Me₂C(CN)- ; Me₂C(OH)-;



5

C₆H₅-C(Me)₂-; y t-Bu-.

10 20. Iniciador de radicales de tinte según la reivindicación 17, en el que RCOAr₁ forma un grupo seleccionado de: una quinona; tioxantona; y xantona.