

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 112**

51 Int. Cl.:

C09B 56/14 (2006.01)

C09B 67/22 (2006.01)

C11D 3/40 (2006.01)

C09B 67/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2013 E 13720309 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2841506**

54 Título: **Partículas de ftalocianina y uso de las mismas**

30 Prioridad:

27.04.2012 US 201261639100 P
27.04.2012 EP 12165875

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2016

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

BRUHNS, STEFAN;
SCHLINGLOFF, GUNTHER;
MENGE, ULLRICH;
BACHMANN, FRANK y
LINDENMAIER, ANDREAS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 569 112 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

Partículas de ftalocianina y uso de las mismas

5 La presente invención se refiere a partículas de ftalocianina encapsuladas, que comprenden al menos un compuesto de ftalocianina soluble en agua y gelatina que tienen una resistencia Bloom de 2 a 80 como material de encapsulación, a un procedimiento para la preparación de las mismas, a composiciones que comprenden tales partículas y a formulaciones de agente de lavado.

Se usan preferiblemente compuestos de complejo de ftalocianina soluble en agua especialmente ftalocianinasulfonatos de zinc y aluminio como fotoactivadores en preparaciones de agente de lavado.

10 Se observa un problema en el hecho de que tales fotoactivadores, a pesar de su solubilidad en agua, se disuelven demasiado lentamente en agua. Especialmente, en el caso de un mezclado inadecuado de las aguas de lavado, los fotoactivadores coloreados tienden a teñir la colada.

Se ha encontrado ahora que la velocidad a la que formulaciones de tales ftalocianinas, particularmente ftalocianinas encapsuladas, se disuelven en agua, puede mejorarse mediante el uso de gelatina con resistencia Bloom superior como material de encapsulación.

15 Por tanto, la presente invención se refiere a partículas de ftalocianina encapsuladas que comprenden

a) al menos un compuesto de ftalocianina soluble en agua, y

b) gelatina que tiene una resistencia Bloom de 2 a 80 como material de encapsulación.

20 Compuestos de ftalocianina adecuados son compuestos de complejo de ftalocianina solubles en agua o al menos dispersables en agua con centros de coordinación di-, tri- o tetra-valentes, particularmente iones de metales (complejos que tienen una configuración d^0 o d^{10}), como átomo central, al que se une el sustituyente de al menos un colorante mono-azoico.

Tales compuestos de complejo de ftalocianina corresponden a la fórmula

(PC)-L-(D) (1),

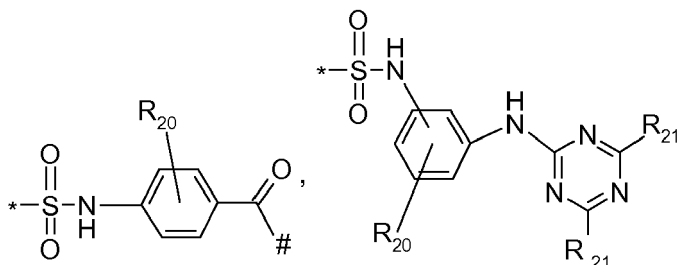
a la que se une el sustituyente de al menos un colorante mono-azoico mediante el grupo de unión L,

25 en la que

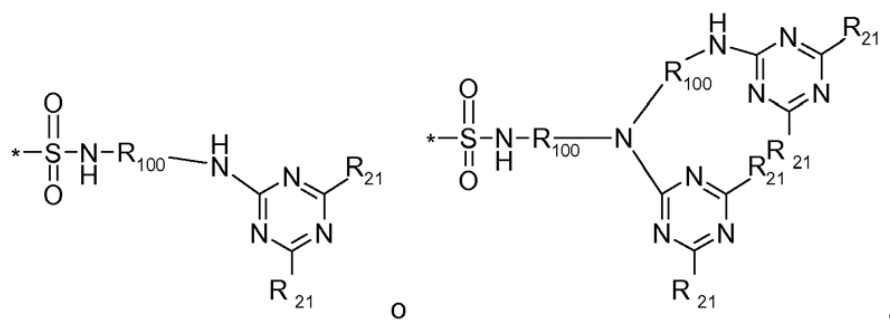
PC representa la estructura de ftalocianina que contiene metal Zn (II), Fe (II), Ca (II), Mg (II), Na (I), K (I), Al (III), Si (IV), P (V), Ti (IV) o Cr (VI);

D representa el sustituyente de un colorante mono-azoico; y

L representa un grupo



30



en los que

R₂₀ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxilo C₁-C₈ o halógeno;

R₂₁ representa D, hidrógeno, OH, Cl o F, siempre que al menos uno de R₂₁ sea D;

5 R₁₀₀ representa alquileo C₁-C₈;

* marca el punto de unión de PC; y

marca el punto de unión del sustituyente D del colorante mono-azoico.

Alquilo C₁-C₈ es un alquilo lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo o isopropilo.

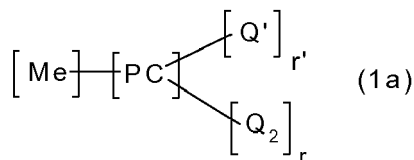
10 Alcoxilo C₁-C₈ es lineal o ramificado, por ejemplo metoxilo, propoxilo u octiloxilo.

Halógeno es F, Cl, Br o I, preferiblemente Cl.

Alquileo C₁-C₈ es, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butileno o pentileno lineal o ramificado.

15 El compuesto de complejo de ftalocianina de fórmula (1), en la que la estructura principal de ftalocianina se sustituye con al menos un grupo sulfo y a la que el sustituyente de al menos un colorante mono-azoico se une mediante el grupo de unión L, se caracteriza por una rápida fotodegradación, que tiene el efecto de que se evita el efecto de alteración del color sobre el material textil tratado, incluso tras tratamiento repetido. Los compuestos de complejo de ftalocianina de fórmula (1) se caracterizan por un agotamiento y matizado mejorados sobre los materiales textiles. Los compuestos de complejo de ftalocianina de fórmula (1) también son fotocatalizadores altamente eficaces mediante absorción de luz adicional y transferencia de energía a la parte de ftalocianina de la molécula.

20 Según una realización preferida, el compuesto de complejo de ftalocianina soluble en agua (1) corresponde a la fórmula



en la que

PC representa la estructura de ftalocianina;

25 Me representa el átomo de metal central o grupo de metal central coordinado a PC, que se selecciona del grupo que consiste en Zn, Fe, Ca, Mg, Na, K, Al-Z₁, Si (IV)-(Z₁)₂, Ti (IV)-(Z₁)₂ y Sn (IV)-(Z₁)₂;

Z₁ representa alcanolato C₁-C₈, OH⁻, R₀COO⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, R₀SO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, citrato, tartrato u oxalato, en los que R₀ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

r representa 0 o un número desde 1 hasta 3, preferiblemente de 1 a 2;

r' representa un número desde 1 hasta 3, preferiblemente de 1 a 3;

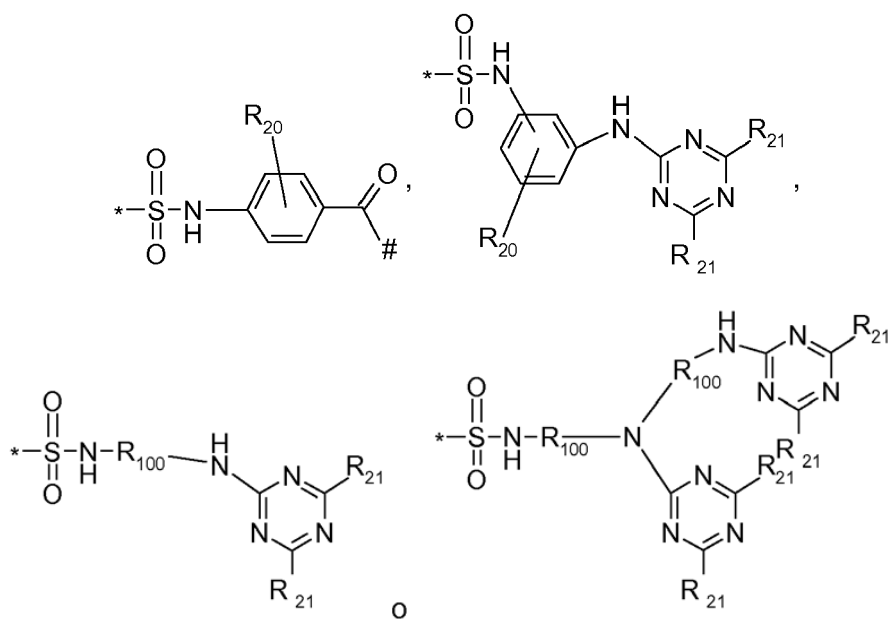
cada Q_2 independientemente uno de otro representa $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ o el grupo $-(\text{CH}_2)_m-\text{COO}^-\text{M}^+$; en los que M^+ es H^+ , un ión de metal alcalino o el ión amonio y m es 0 o un número desde 1 hasta 12;

cada Q' independientemente uno de otro representa el segmento de la fórmula parcial-L-D,

5 en la que

D representa el sustituyente de un colorante mono-azoico; y

L representa un grupo



10 en los que

R_{20} representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ o halógeno;

R_{21} representa D, hidrógeno, OH, Cl o F, siempre que al menos uno sea D;

R_{100} representa alquileo $\text{C}_1\text{-C}_8$;

* marca el punto de unión de Me-PC; y

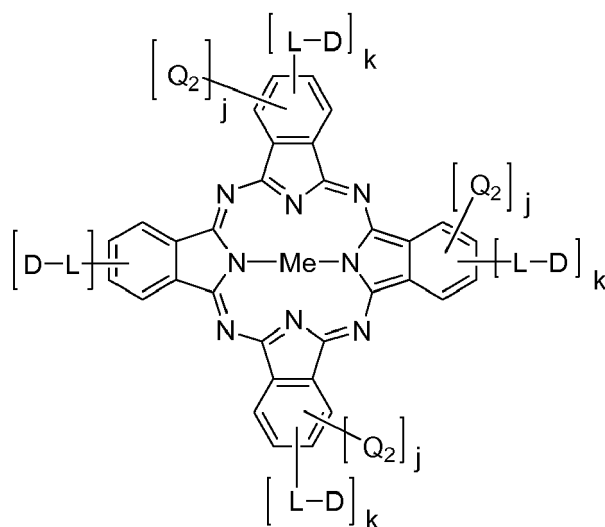
15 # marca el punto de unión del sustituyente D del colorante mono-azoico.

En el compuesto de complejo de ftalocianina que corresponde a la fórmula (1a) anterior, la suma de r y r' es preferiblemente desde 1 - 4.

20 Me representa el átomo de metal central o grupo de metal central coordinado con PC, que se selecciona del grupo que consiste en Zn, Al- Z_1 y Ti (IV)- $(Z_1)_2$, en los que Z_1 es tal como se definió anteriormente, preferiblemente halógeno, por ejemplo cloro, o hidroxilo.

Me preferiblemente representa Zn.

Según una realización preferida el compuesto de complejo de ftalocianina soluble en agua (1) corresponde a la fórmula (2a)



en la que

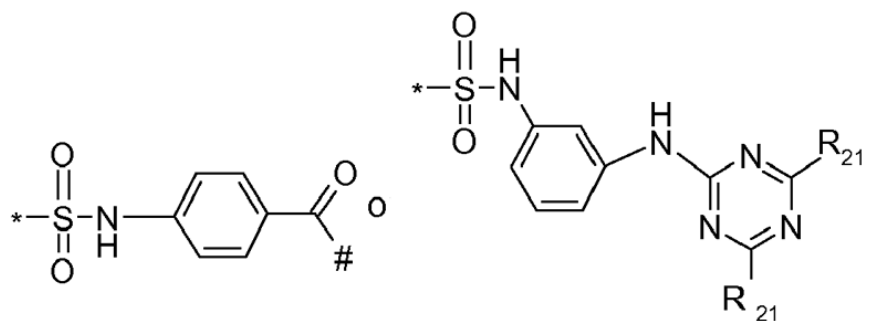
Me representa Zn, Al-Z₁, Si (IV)-(Z₁)₂ o Ti (IV)-(Z₁)₂, en los que Z₁ es cloruro, fluoruro, bromuro o hidróxido;

5 cada Q₂ independientemente uno de otro representa -SO₃⁻M⁺ o el grupo -(CH₂)_m-COO⁻M⁺, en los que M⁺ es H⁺, un ión de metal alcalino o el ión amonio y m es 0 o un número desde 1 hasta 12;

cada k se selecciona independientemente de 0 y 1, cada j se selecciona independientemente de 0 y 1-k,

D representa el sustituyente de un colorante mono-azoico; y

L representa un grupo



10 en el que

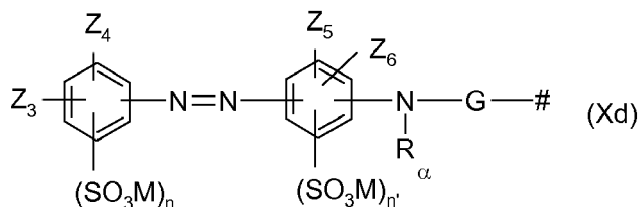
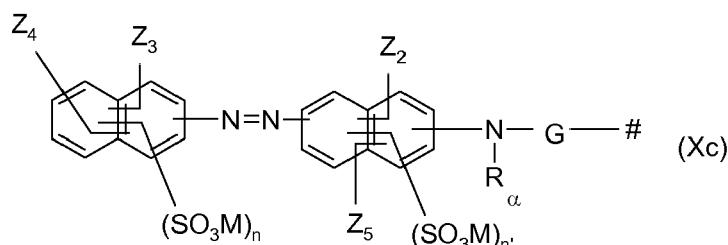
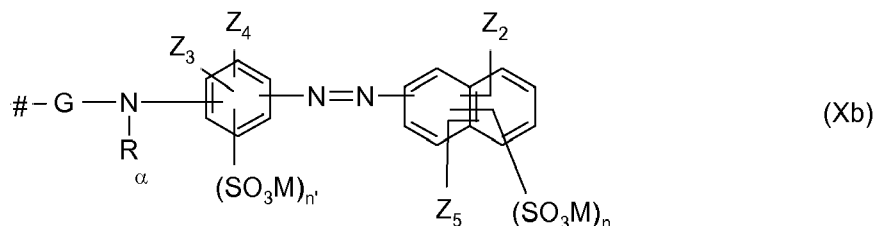
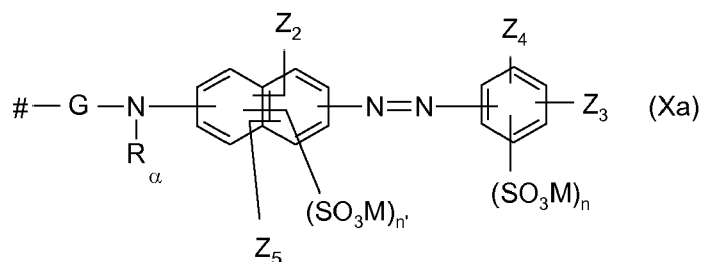
R₂₁ representa D, hidrógeno, OH, Cl o F, siempre que al menos uno de R₂₁ sea D, preferiblemente dos de R₂₁ sean D;

* marca el punto de unión de PC; y

marca el punto de unión a D.

15 Para el 1-k en la definición del número j, el número k se referirá al sustituyente -[L-D]k que se une al mismo anillo aromático de 6 miembros que el respectivo sustituyente -[Q2]j.

Según una realización preferida, los grupos D, independientemente uno de otro, representan los sustituyentes de un colorante mono-azoico de las fórmulas parciales Xa, Xb, Xc o Xd:



5 en las que

marca el punto de unión del grupo de puente L;

10 del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo, naftilo y piridilo, arilo, arilo que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

15 carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, alquilo C₃-C₄ ramificado o de cadena lineal que
está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂,
carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₂ que está
sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂,
carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₃-C₄ ramificado o de cadena lineal
20 que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H,
NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, halógeno, -SO₂CH₂CH₂SO₃H, NO₂,
COOH, -COO-alquilo C₁-C₄, NH₂, NH-alquilo C₁-C₄, en los que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos
un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₄, CN y COOH, N(alquilo C₁-C₄)-alquilo
C₁-C₄, en los que los grupos alquilo pueden estar sustituidos independientemente uno de otro por al menos un
sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₄, CN y COOH, NH-arilo, NH-arilo, en los
25

que el arilo está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, o representa NHCO -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o NHCOO -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

- 5 G representa el enlace directo, $-\text{COO}$ -alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$, arileno; arileno que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO_2 , SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$ sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO_2 , SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, o representa $-\text{CO}$ -arileno;

n representa 0; 1; 2 ó 3;

- 10 n' representa 0; 1 ó 2; y

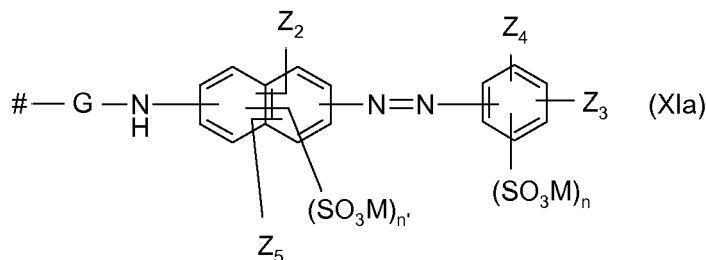
cada M independientemente uno de otro representa hidrógeno; un ión de metal alcalino o un ión amonio.

Los sustituyentes en los grupos naftilo, en el caso de que no estén unidos en una posición fija a un átomo de carbono individual, pueden unirse en cualquier anillo del radical naftilo. Esto se expresa mediante la línea horizontal que va a través de ambos anillos en, por ejemplo, la fórmula estructural Xa, Xb y Xc.

- 15 Por ejemplo alquileo $\text{C}_1\text{-C}_4$ es metileno, etileno, propileno o butileno.

Arileno en el contexto de la descripción de la presente invención significa fenileno o naftileno, preferiblemente fenileno.

Según una realización preferida, los grupos D, independientemente uno de otro, representan los sustituyentes de un colorante mono-azoico de las fórmulas parciales Xla, Xlb, Xlc o Xld:



- 20 en la que

marca el punto de unión del grupo de puente L;

- 25 Z_2 representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, fenilo, naftilo y piridilo, o representa OH ;

- 30 Z_3 representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, fenilo, naftilo y piridilo, OH , NO_2 , NH_2 , NH -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, en el que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH , NH_2 , alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, CN y COOH , o representa NHCO -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ o NHCOO -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$;

- 35 Z_4 representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo, naftilo y piridilo, OH , NO_2 , NH_2 , NH -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, en el que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH , NH_2 , alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, CN y COOH , o representa NHCO -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ o NHCOO -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$;
- 40

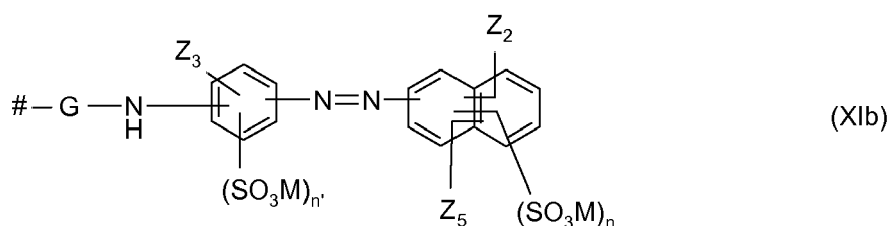
Z₅ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo;

5 G representa el enlace directo, COO-alquileo C₁-C₂, arileno, arileno que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂, alquileo C₁-C₂ o alquileo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂;

n representa 0, 1, 2 ó 3;

10 n' representa 0, 1 ó 2; y

cada M independientemente uno de otro representa hidrógeno, Na⁺ o K⁺;



en la que

marca el punto de unión del grupo de puente L;

15 Z₂ representa alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo o representa OH;

20 Z₃ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, OH, NO₂, NH₂, NH-alquilo C₁-C₂, en el que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN o COOH o representa NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂;

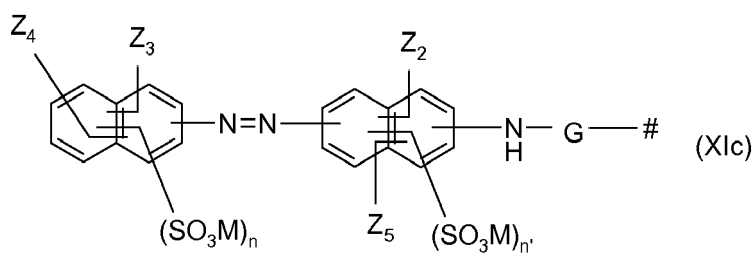
Z₅ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂ o alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo;

30 G representa el enlace directo, COO-alquileo C₁-C₂, arileno, arileno que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂, alquileo C₁-C₂ o alquileo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂;

n representa 0, 1, 2 ó 3;

35 n' es 0, 1 ó 2; y

cada M independientemente uno de otro representa hidrógeno, Na⁺ o K⁺;



en la que

marca el punto de unión del grupo de puente L;

5 Z_2 representa hidrógeno, hidroxilo, alquilo C_1-C_2 , alquilo C_1-C_2 que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo C_1-C_2 , alcoxilo C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C_1-C_2 o alcoxilo C_1-C_2 que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 , fenilo, naftilo y piridilo, o representa NO_2 ;

10 Z_3 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_2 , alquilo C_1-C_2 que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo C_1-C_2 , alcoxilo C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C_1-C_2 , alcoxilo C_1-C_2 que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo C_1-C_2 , alquilo C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo, OH , NO_2 , NH_2 , NH -alquilo C_1-C_2 , en el que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH , NH_2 , alquilo C_1-C_2 , CN y $COOH$, o representa $NHCO$ -alquilo C_1-C_2 o $NHCOO$ -alquilo C_1-C_2 ;

20 Z_4 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_2 , alquilo C_1-C_2 que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo C_1-C_2 , alcoxilo C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C_1-C_2 o alcoxilo C_1-C_2 que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 , fenilo, naftilo y piridilo, OH , NO_2 , NH_2 , NH -alquilo C_1-C_2 , en el que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH , NH_2 , alquilo C_1-C_2 , CN y $COOH$, o representa $NHCO$ -alquilo C_1-C_2 o $NHCOO$ -alquilo C_1-C_2 ;

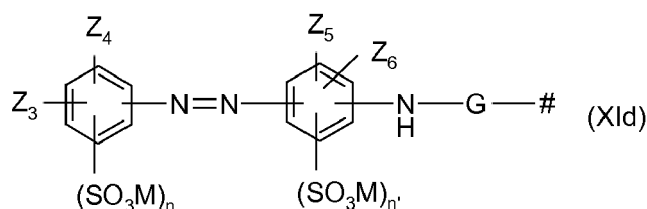
25 Z_5 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_2 , alquilo C_1-C_2 que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo C_1-C_2 , alcoxilo C_1-C_2 , fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C_1-C_2 , alcoxilo C_1-C_2 , que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 , fenilo, naftilo y piridilo, o representa NO_2 ;

30 G representa el enlace directo, COO -alquilenos C_1-C_2 , arileno, arileno que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO_2 , SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo C_1-C_2 , alcoxilo C_1-C_2 y alquilo C_1-C_2 , alquilenos C_1-C_2 o alquilenos C_1-C_2 que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO_2 , SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo C_1-C_2 , alcoxilo C_1-C_2 y alquilo C_1-C_2 ;

n representa 0, 1, 2 ó 3;

n' representa 0, 1 ó 2; y

35 cada M independientemente uno de otro representa Na^+ o K^+ ;



en la que

marca el punto de unión del grupo de puente L;

Z₃ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, o representa SO₂CH₂CH₂SO₃H o NO₂;

Z₄ representa alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, OH, o representa SO₂CH₂CH₂SO₃H, o NO₂;

Z₅ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, OH, NO₂, NH₂, NH-alquilo C₁-C₂, en el que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN y COOH, o representa NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂;

Z₆ representa alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, o representa NO₂;

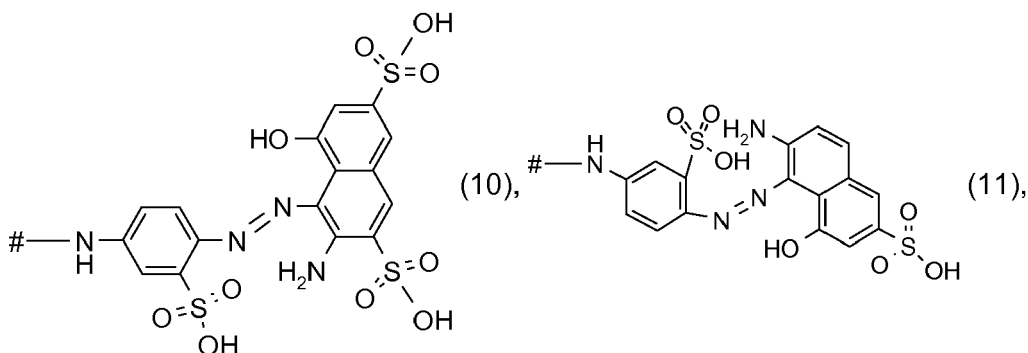
G representa el enlace directo, COO-alquilenos C₁-C₂, arileno, arileno que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂, alquilenos C₁-C₂ o alquilenos C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂;

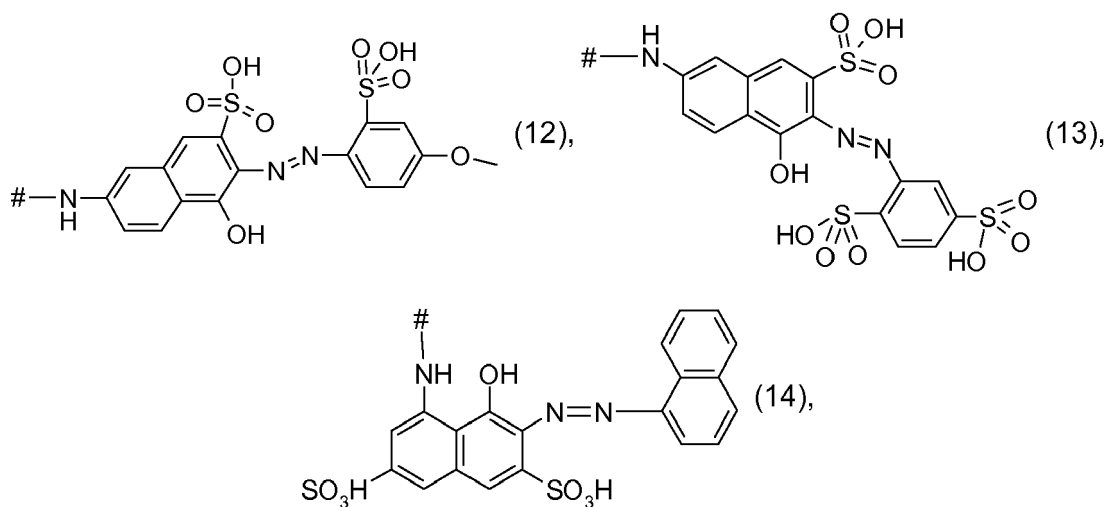
n representa 0, 1, 2 ó 3;

n' representa 0, 1 ó 2; y

cada M independientemente uno de otro representa hidrógeno, Na⁺ o K⁺.

Según una realización particularmente preferida, D se selecciona del grupo que consiste en compuestos, en los que las fórmulas parciales 10, 11, 12, 13 y 14:

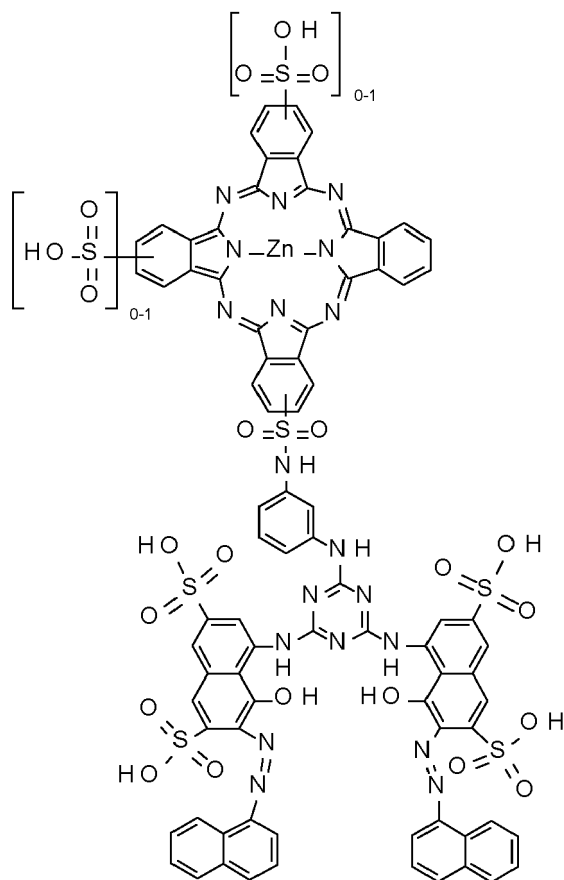




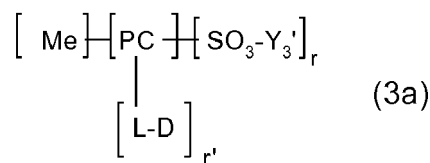
están presentes y en las que # marca el punto de unión del grupo de puente L.

5 Los grupos ácido sulfónico de los colorantes representados por $-\text{SO}_3\text{H}$ también pueden estar en forma de sus sales, en particular de sales de metales alcalinos, tales como sales de Na, K o Li o como sales de amonio. También se engloban mezclas del ácido libre y las correspondientes sales.

Una ftalocianina individual particularmente adecuada se representa mediante la siguiente fórmula en la que el grado de sulfonación es de entre 1 y 3 en el anillo de ftalocianina:



10 Según otra realización preferida, el compuesto de complejo de ftalocianina soluble en agua (1) corresponde a la fórmula



en la que

PC, L y D son tal como se definieron anteriormente (incluyendo las preferencias);

Me es Zn o Al-Z₁, Z₁ es cloro, flúor, bromo o hidroxilo;

5 Y₃' es hidrógeno; un ión de metal alcalino o ión amonio;

r es cero o un número desde 1-3; y

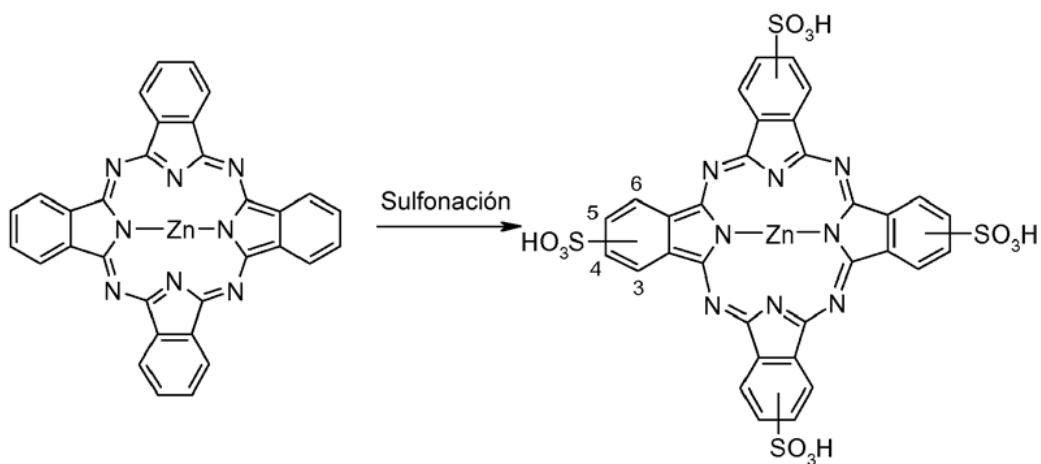
r' es un número desde 1 hasta 4.

La cantidad de compuestos de complejo de ftalocianina soluble en agua (1) presentes en las partículas puede variar dentro de unos límites amplios. Un intervalo preferido es del 0,01-20,0% en peso, particularmente el 0,1-20% en peso, especialmente el 1-15,0% en peso, basándose en el peso total de las partículas. Se prefiere altamente un intervalo del 2-15,0% en peso, especialmente el 2-10% en peso.

Para la síntesis de los compuestos de complejo de ftalocianina soluble en agua (1), están disponibles dos secuencias de reacción diferentes: o bien mediante síntesis inicial de un derivado de ftalocianina libre de metal y posterior complejación con una sal de metal o bien mediante síntesis de un sistema de anillos de ftalocianina a partir de un precursor bencenoide sencillo mediante incorporación concomitante del ión de metal.

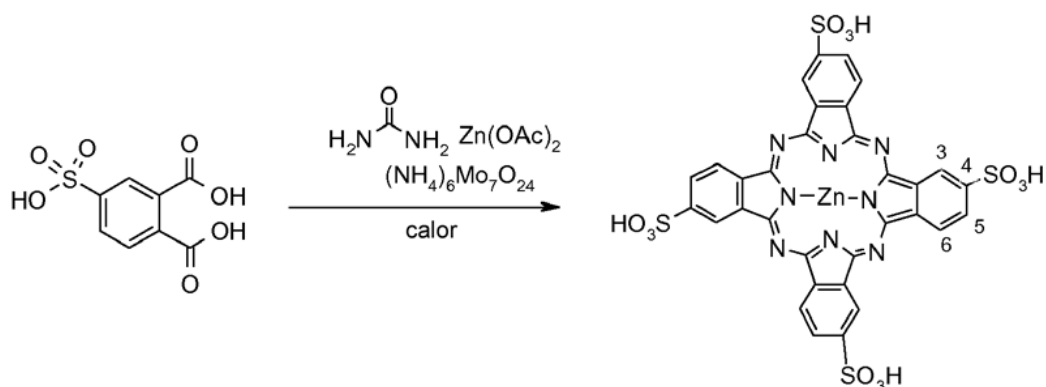
Pueden introducirse sustituyentes antes o después de la formación de la estructura de anillos de ftalocianina.

Un método adecuado para obtener compuestos de complejo de ftalocianina soluble en agua (1) es la introducción de grupos sulfonato, por ejemplo mediante sulfonación de la ftalocianina de metal no sustituida con 1-4 grupos sulfo:

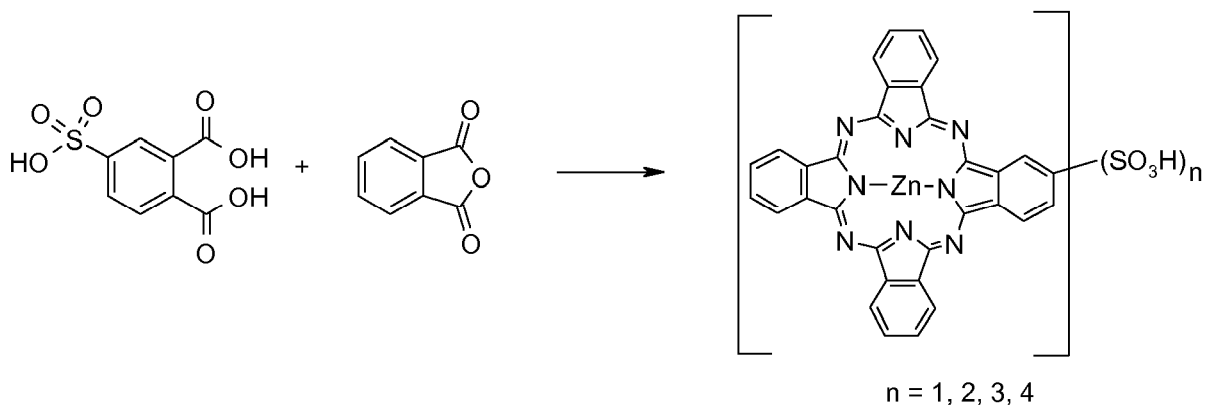


Los compuestos de complejo de ftalocianina sulfonados son mezclas de diferente estructura y diferentes isómeros posicionales. El grupo -SO₃H puede ubicarse en las posiciones 3, 4, 5 ó 6. También el grado de sulfonación varía. Por ejemplo, puede prepararse una sal de tetrasodio de la ftalocianina de zinc según un procedimiento conocido: J. Griffiths *et al.*, Dyes and Pigments, vol. 33, 65-78 (1997) y la bibliografía citada en el mismo.

Otro método para obtener una ftalocianina de metal sulfonada es hacer reaccionar un ácido sulfoftálico con una sal de metal, urea y un catalizador de molibdato en una condensación en estado fundido. La posición de la sulfonación se determina por el reactante de ácido ftálico correspondiente. Si se usa ácido 4-sulfoftálico, se obtiene una ftalocianina de metal tetrasulfonada con grupos ácido sulfónico exclusivamente en la posición 4 ó 5.



El contenido de grupos ácido sulfónico puede ajustarse mediante la adición de ácido ftálico. Con este procedimiento en estado fundido pueden prepararse derivados de ftalocianina de zinc sulfonados que tienen un grado de sulfonación de entre DS = 1 - 4.



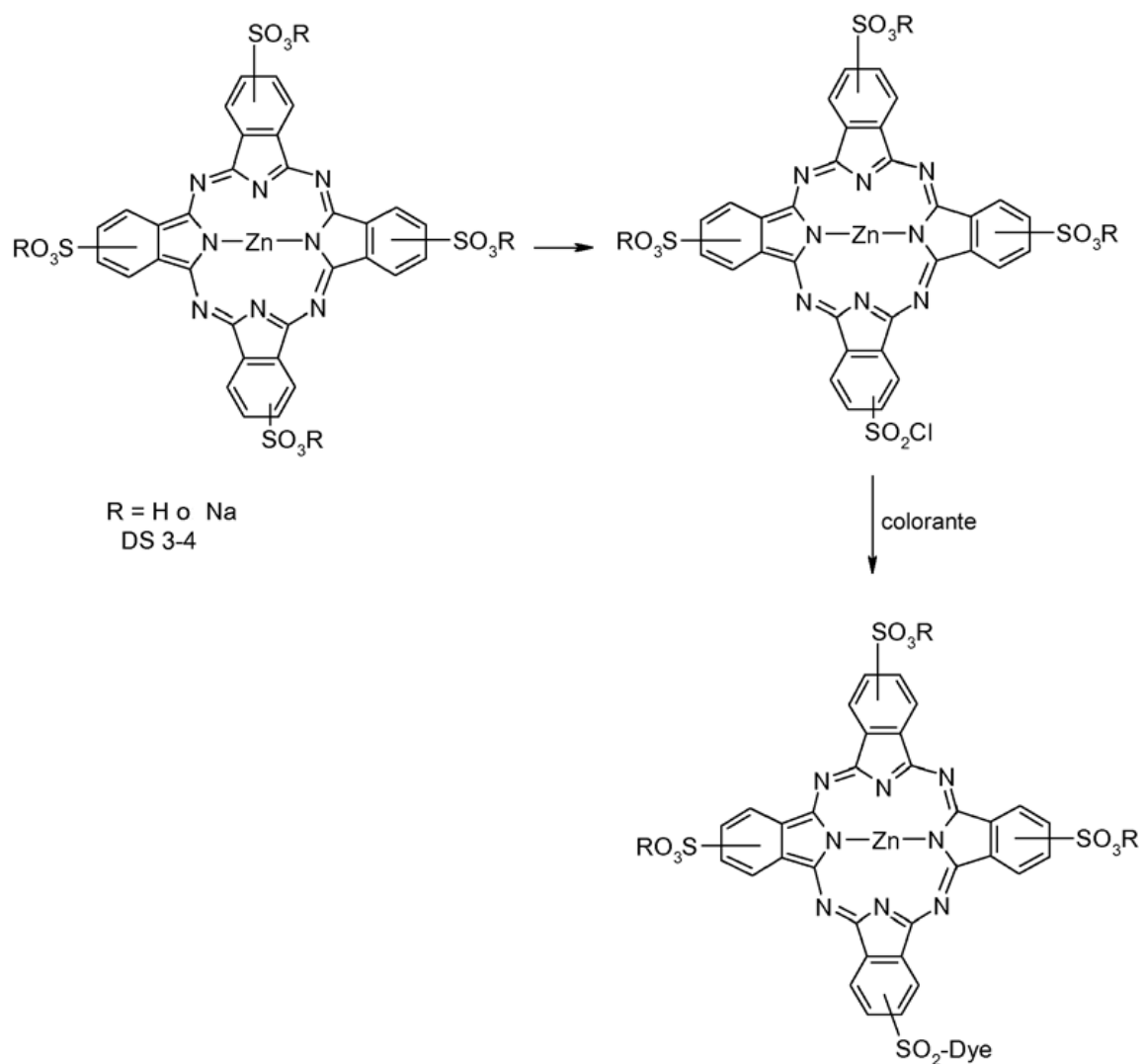
5

10

En las partículas según la presente solicitud, el complejo de ftalocianina está uniéndose con una molécula de colorante monoazoico correspondiente a D por medio de grupos de unión específicos L. Un modo conveniente para realizar esta unión es la síntesis de un cloruro de sulfonilo de ftalocianina de metal mediante una reacción de sulfocloración siguiendo procedimientos conocidos (documentos DE 2812261, DE 0153278). Variando la cantidad del agente de sulfocloración, puede ajustarse el grado deseado de contenido en sulfocloruro. La reacción de sulfocloración de ftalocianinas conduce generalmente a un producto principal, pero como subproductos se detectan pequeñas cantidades de grado inferior o superior de grupos cloruro de sulfonilo.

15

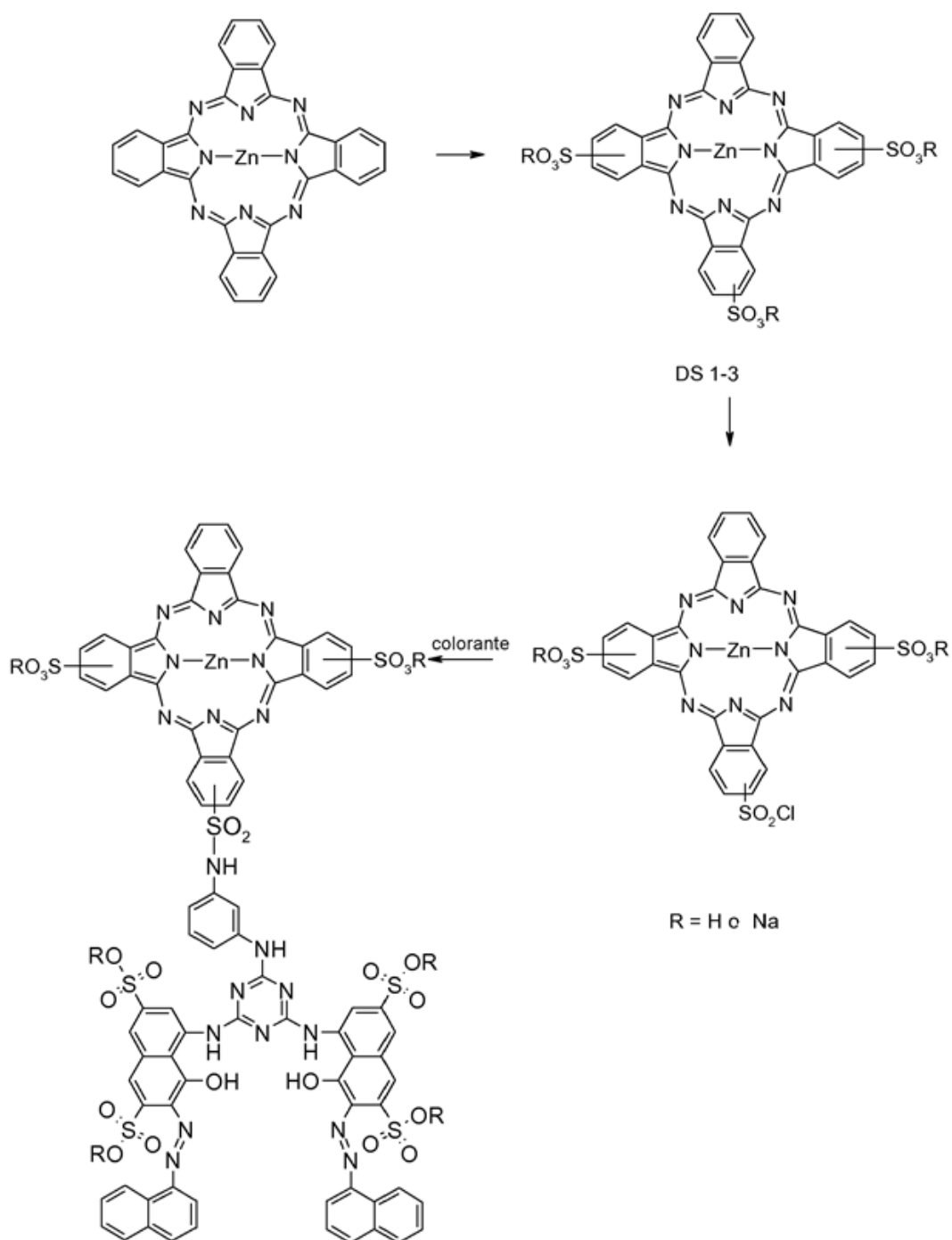
El cloruro de sulfonilo de ftalocianina reactivo resultante puede hacerse reaccionar entonces adicionalmente con un colorante adecuado que tiene un grupo amino. Para ilustrar la síntesis, se facilitan los siguientes ejemplos de síntesis que conducen a ftalocianinas de zinc y aluminio unidas con colorantes azoicos funcionalizados con amino. Las síntesis se realizan tal como se muestra en el siguiente esquema. De los posibles isómeros posicionales, sólo se muestra uno. La formación de los productos secundarios (grado de $-\text{SO}_3\text{R}$ y SO_2Cl) no se muestra.



La síntesis de compuestos de complejo de ftalocianina de zinc con un grado inferior de sulfonación y activación y acoplamiento análogos a los colorantes azoicos de ftalocianina de zinc correspondientes también es posible.

- 5 La síntesis de derivados de ftalocianina de zinc tris-sulfonados exactamente se conoce de la bibliografía [J.E. van Lier, Journ. Med. Chem. (1997), 40 (24) 3897] como producto a partir de la reacción de expansión de anillos de tri(4-sulfo)subftalocianina de boro.

La síntesis de ftalocianinas de metal con un grado inferior de sulfonación también puede realizarse mediante una reacción de sulfonación modificada, por ejemplo mediante el acortamiento del tiempo de reacción y/o la reducción de la temperatura de reacción (documentos WO 2009068513 y WO 2009069077).



Como componente b), pueden usarse todas las clases de gelatina. Ejemplos son gelatinas del tipo gelificante e hidrolizados de gelatina. Las gelatinas del tipo gelificante muestran, cuando se sumergen en agua, hidratación, mientras que para hidrolizados de gelatina no se observa gelificación (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012, vol. 16, páginas 579-593). Con el fin de obtener una resistencia Bloom deseada, pueden usarse gelatinas de diferentes valores de Bloom. La variación de la razón en peso da como resultado el valor de Bloom deseado. Por ejemplo, puede usarse gelatina de resistencia Bloom de 0 y gelatina de resistencia Bloom de 100 en diferentes razones en peso para ajustar la resistencia Bloom; la resistencia Bloom resultante es en general proporcional a la cantidad de gelatina que tiene una resistencia Bloom de 100.

La resistencia Bloom, también denominada resistencia de gel, se determina con un gelómetro de Bloom (S. Williams (ed.): Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 14^a ed., 23, AOAC, Inc., Arlington, Virginia 1984, p. 429; o documento US 1540979). La resistencia Bloom se determina tal como sigue: se prepara una disolución al 6,67% de la muestra de gelatina en un frasco de prueba de boca ancha especial, que entonces se enfría hasta $10,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ y se mantiene durante 17 ± 1 h para la maduración a esta temperatura.

Entonces se mide la firmeza del gel resultante con un gelómetro. Este instrumento estampa un émbolo convencional (12,7 mm de diámetro, superficie plana, bordes afilados) en la superficie del gel. La fuerza requerida para introducir el émbolo 4 mm en el gel es la resistencia de gel o valor de Bloom de la gelatina.

- 5 Se prefieren como componente de gelatina b) los que tienen una resistencia Bloom de 2 a 50, especialmente de 3 a 50 y más preferiblemente de 4 a 50. Se prefieren altamente los que tienen una resistencia Bloom de 6 a 50, especialmente de 8 a 50. Como límite superior se prefiere un valor de 40, especialmente 30.

La cantidad del componente de gelatina b) es preferiblemente del 3-60% en peso, más preferiblemente el 5-50% en peso y de manera especialmente preferible el 10-40% en peso, basándose en el peso total de las partículas. Se prefiere altamente una cantidad del 15-35% en peso.

- 10 En una realización preferida de la presente invención las partículas pueden comprender además azúcar, como sacarosa o glucosa, por ejemplo como jarabe de glucosa. La cantidad del componente de azúcar opcional, si está presente, es preferiblemente del 0,01-60% en peso, más preferiblemente el 1-50% en peso y de manera especialmente preferible el 1-40% en peso, basándose en el peso total de las partículas. Se prefiere altamente una cantidad del 5-40% en peso.

- 15 El componente de aceite opcional c) es preferiblemente un aceite de triglicérido, o un aceite de triglicérido modificado. Estos incluyen aceites vegetales tales como aceites de jojoba, de soja, de canola, de girasol, de cártamo, de salvado de arroz, de aguacate, de almendra, de oliva, de sésamo, pérsico, de ricino, de coco y de visón, así como refinados de los mismos. También pueden emplearse triglicéridos sintéticos. Los triglicéridos modificados incluyen materiales tales como derivados de triglicéridos etoxilados y tratados con maleato. Se prefieren aceites vegetales, especialmente aceite de coco. Se da preferencia adicional a triglicéridos de cadena media.

La cantidad del componente de aceite c), si está presente, es preferiblemente del 0,01-10% en peso, más preferiblemente el 0,1-10% en peso y de manera especialmente preferible el 0,1-5% en peso, basándose en el peso total de las partículas. Se prefiere altamente una cantidad del 0,1-2,5% en peso.

- 25 Como componente de agente de pulverización opcional d), puede usarse cualquier agente de pulverización opcional, tal como un almidón, por ejemplo almidón de maíz, un almidón modificado, fosfato de tricalcio, lactosa, manitol, etilcelulosa, albúmina coagulada, gelatina endurecida, caseína, estearato de Ca, estearato de Na, un jabón de metal, aceite de ricino hidrogenado, polióxido, talco, una cera, sílice o un silicato. Se da preferencia a almidón y almidón modificado. El agente de pulverización puede usarse con el fin de separar las partículas durante el secado, para impedir la aglomeración de las partículas. Se prefiere el uso de un agente de pulverización.

- 30 La cantidad del componente de agente de pulverización opcional d), si está presente, es preferiblemente del 1-90% en peso, más preferiblemente el 5-90% en peso y de manera especialmente preferible el 10-90% en peso, basándose en el peso total de las partículas. Se prefiere altamente una cantidad del 10-50% en peso.

- 35 Los componentes de aditivos opcionales e) pueden ser agentes de dispersión aniónicos; sales inorgánicas, silicatos de aluminio tales como zeolitas, y también compuestos tales como talco, caolín; disgregantes tales como, por ejemplo, celulosa fibrosa o en polvo, celulosa microcristalina; cargas tales como, por ejemplo, dextrina, almidón como por ejemplo almidón de maíz o almidón de patata; colorantes o pigmentos insolubles en agua o solubles en agua; y también abrillantadores ópticos. También pueden usarse TiO_2 , SiO_2 o trisilicato de magnesio en pequeñas cantidades, por ejemplo del 0,0 al 10,0% en peso, basándose en el peso de las partículas.

- 40 Los agentes de dispersión aniónicos usados son, por ejemplo, los agentes de dispersión aniónicos solubles en agua disponibles comercialmente para colorantes, pigmentos, etc.

- 45 Los siguientes productos se enumeran como ejemplos: productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con óxidos de bifenilo o bifenilos clorados o no sustituidos y opcionalmente formaldehído, (mono-/di-)alquilnaftalenosulfonatos, sales de sodio de ácidos sulfónicos orgánicos polimerizados, sales de sodio de ácidos alquilnaftalenosulfónicos polimerizados, sales de sodio de ácidos alquilbencenosulfónicos polimerizados, alquilarilsulfonatos, sales de sodio de éter sulfatos de alquil poliglicol, arilsulfonatos polinucleares polialquilados, productos de condensación unidos a metileno de ácidos arilsulfónicos y ácidos hidroxiarilsulfónicos, sales de sodio de ácidos dialquilsulfosuccínicos, sales de sodio de éter sulfatos de alquil diglicol, sales de sodio de polinaftalenometanosulfonatos, ligno- u oxiligno-sulfonatos o ácidos polisulfónicos heterocíclicos.

- 50 Agentes de dispersión aniónicos especialmente adecuados son productos de condensación de ácidos naftalenosulfónicos con formaldehído, sales de sodio de ácidos sulfónicos orgánicos polimerizados, (mono-/di-)alquilnaftalenosulfonatos, arilsulfonatos polinucleares polialquilados, sales de sodio de ácido alquilbencenosulfónico polimerizado, lignosulfonatos, oxilignosulfonatos y productos de condensación de ácido

naftalenosulfónico con un policlorometilbifenilo.

La cantidad de los componentes de aditivos opcionales e), si están presentes, es preferiblemente del 0,01-90% en peso, más preferiblemente el 1-90% en peso y de manera especialmente preferible el 1-60% en peso, basándose en el peso total de las partículas. Se prefiere altamente una cantidad del 1-50% en peso.

- 5 Las partículas según la presente invención pueden contener humedad residual como componente f). Este nivel de agua puede oscilar entre el 0,1-15% en peso, más preferiblemente el 1-10% en peso, basándose en el peso total de las partículas.

Según una realización preferida, las partículas tienen un tamaño de partícula promedio de $< 1000 \mu\text{m}$, especialmente $< 500 \mu\text{m}$.

- 10 Según una realización particularmente preferida, las partículas tienen un tamaño de partícula promedio de 50 a $400 \mu\text{m}$.

Una realización preferida de la presente invención se refiere a partículas que comprenden

a) el 0,1 - 20% en peso de al menos un compuesto de ftalocianina soluble en agua;

b) el 5 - 60% en peso de gelatina que tiene una resistencia Bloom de 2 a 80;

- 15 c) el 0 - 10% en peso de un aceite,

d) el 0 - 90% en peso de un agente de pulverización,

e) el 0 - 90% en peso de aditivos adicionales adecuados para la preparación de aglomerados sólidos, y

f) el 0 - 15% en peso de agua,

siempre que la suma de los componentes a), b), c), d), e) y f) ascienda hasta el 100% en peso.

- 20 Una realización particularmente preferida de la presente invención se refiere a partículas que comprenden

a) el 1 - 15% en peso de al menos un compuesto de ftalocianina soluble en agua;

b) el 5 - 50% en peso de gelatina que tiene una resistencia Bloom de 2 a 80;

c) el 0,1 - 5% en peso de un aceite,

d) el 1 - 90% en peso de un agente de pulverización,

- 25 e) el 0 - 90% en peso de aditivos adicionales adecuados para la preparación de aglomerados sólidos, y

f) el 0,1 - 15% en peso de agua,

siempre que la suma de los componentes a), b), c), d), e) y f) ascienda hasta el 100% en peso.

En cuanto a cada uno de los componentes a), b), c), d), e) y f) de las partículas anteriores, se aplican las preferencias facilitadas anteriormente.

- 30 La presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de las partículas descritas anteriormente, que comprende

i) disolver al menos un compuesto de ftalocianina soluble en agua en un medio acuoso,

ii) disolver gelatina que tiene una resistencia Bloom de 2 a 80 en la disolución resultante, o añadir una disolución acuosa de dicha gelatina,

- 35 iii) convertir la mezcla así obtenida en gotitas, y

iv) reducir el contenido en humedad de las partículas resultantes.

Las partículas según la presente invención se preparan según métodos conocidos.

5 En general, una mezcla que comprende todos los componentes requeridos para la preparación de las partículas (excepto para el componente de agente de pulverización d)), se somete a secado por pulverización. El secado por pulverización puede llevarse a cabo a una temperatura de 40 a 140°C. Según una realización se lleva a cabo el secado por pulverización a temperaturas de 40 a 100°C, especialmente de 60 a 100°C. Según una realización adicional de la presente invención se lleva a cabo el secado por pulverización a temperaturas de 100 a 140°C, especialmente de 100 a 130°C. Durante el secado por pulverización, las partículas pueden cubrirse mediante agentes de pulverización según métodos conocidos. Habitualmente, tras el secado por pulverización, las partículas se secan a temperaturas que oscilan entre 20-60°C, especialmente a 40°C. El polvo resultante puede tamizarse entonces para conseguir el tamaño de partícula deseado. En un método preferido el secado por pulverización se realiza mientras se introduce el componente de agente de pulverización d) en la zona de secado por pulverización.

La presente invención también se refiere a composiciones que comprenden las partículas a las que se hizo referencia anteriormente.

15 Tales composiciones pueden ser líquidas, sólidas, de tipo pasta o de tipo gel. Las composiciones, especialmente composiciones de agente de lavado pero también aditivos de agente de lavado o concentrados de aditivos, por ejemplo agentes de pre y/o postratamiento, sal de eliminación de manchas, potenciadores del poder de lavado, acondicionadores de materiales textiles, agentes de blanqueamiento, potenciadores de la protección frente a UV, etc., pueden estar en cualquier forma conocida y habitual, especialmente en forma de polvos, polvos (súper) compactos, en forma de comprimidos de una única capa o de múltiples capas (pastillas), barras, bloques, láminas o pastas, o en forma de pastas, geles o líquidos usados en cápsulas o en bolsas (sobres). También pueden usarse polvos en bolsas o sobres adecuados.

La presente invención también se refiere a una composición de agente de lavado, que comprende

A) partículas tal como se definieron anteriormente en el presente documento; y

25 B) aditivos adicionales adecuados para la preparación de agentes de lavado.

Se prefieren composiciones de agente de lavado, que comprenden

A) del 0,001 al 1,0% en peso de partículas tal como se definieron anteriormente en el presente documento; y

B) del 99,0 al 99,999% en peso de aditivos adicionales adecuados para la preparación de agentes de lavado.

Las composiciones de agente de lavado preferidas comprenden

I) del 5,0 al 70,0% en peso de A)	de al menos un tensioactivo seleccionado del grupo de tensioactivos aniónicos, basándose en el peso total de la formulación de agente de lavado;
II) del 0,0 al 60,0% en peso de B)	de al menos una sustancia adyuvante, basándose en el peso total de la formulación de agente de lavado;
III) del 0,0 al 30,0% en peso de C)	de al menos un peróxido y, opcionalmente, al menos un activador y/o al menos un catalizador, basándose en el peso total de la formulación de agente de lavado;
IV) del 0,001 al 5,0% en peso de D)	de partículas tal como se definieron anteriormente, basándose en el peso total de la formulación de agente de lavado;
V) del 0,0 al 60,0% en peso de E)	de al menos un aditivo adicional, basándose en el peso total de la formulación de agente de lavado; y
VI) del 0,0 al 5,0% en peso de F)	de agua, basándose en el peso total de la formulación de agente de lavado;

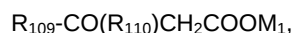
30 Siempre que la suma de los porcentajes en peso de los componentes I) - VI) en la formulación sea del 100%.

El tensioactivo aniónico A) puede ser, por ejemplo, un tensioactivo de sulfato, sulfonato o carboxilato o una mezcla de los mismos. Sulfatos preferidos son los que tienen de desde 12 hasta 22 átomos de carbono en el radical alquilo, opcionalmente en combinación con etoxisulfatos de alquilo en los que el radical alquilo tiene de desde 10 hasta 20 átomos de carbono.

35 Sulfonatos preferidos son por ejemplo alquilbencenosulfonatos que tienen desde 9 hasta 15 átomos de carbono en el radical alquilo. El catión en el caso de tensioactivos aniónicos es preferiblemente un catión de metal alcalino,

especialmente sodio.

El componente de tensioactivo aniónico puede ser, por ejemplo, un alquilbencenosulfonato, un alquilsulfato, un alquil éter sulfato, un sulfonato de olefina, un alcanosulfonato, una sal de ácido graso, un alquil o alqueniil éter carboxilato o una sal de ácido sulfograso o un éster del mismo. Se prefieren alquilbencenosulfonatos que tienen de 10 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, alquilsulfatos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, alquil éter sulfatos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, y sales de ácidos grasos que se derivan de aceite de palma o de sebo y que tienen de 8 a 22 átomos de carbono. El número molar promedio de óxido de etileno añadido en el alquil éter sulfato es preferiblemente de 1 a 22, preferiblemente de 1 a 10. Las sales se derivan preferiblemente de un metal alcalino como sodio y potasio, especialmente sodio. Carboxilatos altamente preferidos son sarcosinatos de metales alcalinos de fórmula



en la que R_{109} es alquilo o alqueniilo que tiene 8-20 átomos de carbono en el radical alquilo o alqueniilo, R_{110} es alquilo C_1-C_4 y M_1 es un metal alcalino, especialmente sodio.

La cantidad total de tensioactivo aniónico es preferiblemente del 5,0-50,0% en peso, preferiblemente el 5,0-40,0% en peso y más preferiblemente el 5,0-30,0% en peso. En cuanto a estos tensioactivos se prefiere que el límite inferior sea del 10,0% en peso.

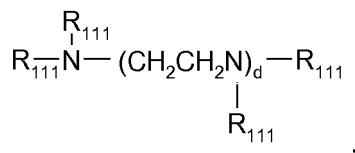
Sustancias adyuvantes adecuadas B) son, por ejemplo, fosfatos de metales alcalinos, especialmente tripolifosfatos, carbonatos o hidrogenocarbonatos, especialmente sus sales de sodio, silicatos, aluminosilicatos, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgánicos, aminoalquilen-poli(alquilenofosfonatos) o mezclas de estos compuestos.

Silicatos especialmente adecuados son sales de sodio de silicatos estratificados cristalinos de fórmula $Na-HSi_tO_{2t+1}.pH_2O$ o $Na_2Si_tO_{2t+1}.pH_2O$ en las que t es un número de desde 1,9 hasta 4 y p es un número de desde 0 hasta 20.

Entre los aluminosilicatos, se da preferencia a los disponibles comercialmente con los nombres ZEOLITH A, B, X y HS, y también a mezclas que comprenden dos o más de esos componentes. Se prefiere ZEOLITH A.

Entre los policarboxilatos, se da preferencia a polihidroxicarboxilatos, especialmente citratos, y acrilatos y también copolímeros de los mismos con anhídrido maleico. Ácidos policarboxílicos preferidos son ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético y disuccinato de etilendiamina o bien en forma racémica o bien en forma de enantiómeros puros (S,S).

Fosfonatos o aminoalquilen-poli(alquilenofosfonatos) que son especialmente adecuados son sales de metales alcalinos de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, nitrilotris(ácido metilénfosfónico), ácido etilendiaminotetrametilénfosfónico, ácido hexametilendiamino-N,N,N',N'-tetrakismetanofosfónico y ácido dietilentriaminopentametilénfosfónico, así como las sales de los mismos. También se prefieren polifosfonatos que tienen la siguiente fórmula



en la que

R_{111} es $CH_2PO_3H_2$ o una sal soluble en agua del mismo y

d es un número entero del valor 0, 1, 2 ó 3.

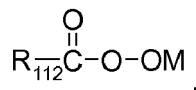
Se prefieren especialmente los polifosfonatos en los que b es un número entero del valor de 1.

Los componentes de peróxido adecuados C) incluyen, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos (como percarbonato de sodio o perborato de sodio) conocidos en la bibliografía y disponibles comercialmente que blanquean materiales textiles a temperaturas de lavado convencionales, por ejemplo desde 5 hasta 95°C.

La cantidad del peróxido o la sustancia que forma peróxido es preferiblemente del 0,5-30,0% en peso, más

preferiblemente el 1,0-20,0% en peso y de manera especialmente preferible el 1,0-15,0% en peso. Peróxidos adecuados de componente C) son compuestos que pueden producir peróxido de hidrógeno en disoluciones acuosas, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos conocidos en la bibliografía y disponibles comercialmente que blanquean materiales textiles a temperaturas de lavado convencionales, por ejemplo de desde 5 hasta 95°C.

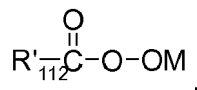
Los peróxidos orgánicos son, por ejemplo, mono- o poli-peróxidos, peróxidos de urea, una combinación de una alkanol C₁-C₄ oxidasa y alkanol C₁-C₄ (tal como metanol oxidasa y etanol tal como se describe en el documento WO 95/07972), alquilhidroxiperóxidos, tales como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo, monoperácidos orgánicos de fórmula



en la que

M significa hidrógeno o un catión,

R₁₁₂ significa alquilo C₁-C₁₈ no sustituido; alquilo C₁-C₁₈ sustituido; arilo no sustituido; arilo sustituido; -(alquilen C₁-C₆)-arilo, en los que el grupo alquilen y/o alquilo puede estar sustituido; y ftalimidoalquilen C₁-C₈, en el que el grupo ftalimido y/o alquilen puede estar sustituido. Monoperoxiácidos orgánicos preferidos y sus sales son las de fórmula;



en la que

M significa hidrógeno o un metal alcalino, y

R'₁₁₂ significa alquilo C₁-C₄ no sustituido; fenilo; -alquilen C₁-C₂-fenilo o ftalimidoalquilen C₁-C₈.

Se prefiere especialmente CH₃COOOH y sus sales alcalinas.

Se prefiere también especialmente ácido épsilon-ftalimidoperoxihexanoico y sus sales alcalinas.

En vez de usar el propio peroxiácido, pueden usarse también precursores de peroxiácido orgánico y H₂O₂. Tales precursores son el correspondiente ácido de carboxilo o el correspondiente anhídrido de carboxilo o el correspondiente cloruro de carbonilo, o amidas, o ésteres, que pueden formar los peroxiácidos con perhidrólisis. Tales reacciones se conocen comúnmente.

También pueden generarse peroxiácidos a partir de precursores, tales como activadores del blanqueo, es decir compuestos que, en condiciones de perhidrólisis, producen ácidos perbenzo- y/o peroxo-carboxílicos sustituidos o no sustituidos que tienen desde 1 hasta 10 átomos de carbono, especialmente desde 2 hasta 4 átomos de carbono. Se usa tetraacetiletilendiamina (TAED) como activador en composiciones de lavado de ropa comúnmente usadas en Europa. Por otro lado, las composiciones de lavado de ropa comúnmente usadas en los EE.UU. se basan frecuentemente en nonanoilbenzosulfonato de sodio (Na-NOBS). Los sistemas de activadores son eficaces en general, pero la acción de blanqueamiento de los activadores habituales actualmente es inadecuada en determinadas condiciones, aunque deseables, de lavado (por ejemplo baja temperatura, ciclo de lavado corto). Estos y otros activadores que no conducen directamente a peroxiácidos se describen en los documentos WO0116273 y WO03104199.

La composición puede contener uno o más abrillantadores ópticos, por ejemplo de los grupos ácido bis-triazinilaminoestilbenodisulfónico, ácido bis-triazolil-estilbenodisulfónico, bis-estirilbifenilo o bis-benzofuranilbifenilo, derivados de bis-benzoxalilo, derivados de bis-bencimidazolilo o derivados de cumarina o derivados de pirazolina.

Los abrillantadores ópticos pueden seleccionarse de una amplia gama de grupos, tales como ácidos 4,4'-bis-(triazinilamino)-estilbeno-2,2'-disulfónicos, ácidos 4,4'-bis-(triazol-2-il)estilbeno-2,2'-disulfónicos, 4,4'-(difenil)-estilbenos, 4,4'-diestiril-bifenilos, 4-fenil-4'-benzoxazolil-estilbenos, estilbenil-naftotriazoles, 4-estiril-estilbenos, derivados de bis-(benzoxazol-2-ilo), derivados de bis-(bencimidazol-2-ilo), cumarinas, pirazolininas, naftalimidinas, triazinil-pirenos, derivados de 2-estirilbenzoxazol o -naftoxazol, derivados de bencimidazol-benzofurano o derivados

de oxanilida. Estos abrillantadores ópticos se conocen y están disponibles comercialmente (por ejemplo Tinopal[®] CBS-X, Tinopal[®] DMA-X, Tinopal[®] 5BM-GX de BASF). Se describen entre otros en el documento WO 2006/024612.

5 La composición puede contener uno o más agentes auxiliares, tales como agentes de suspensión de la suciedad, por ejemplo carboximetilcelulosa de sodio; sales para ajustar el pH, por ejemplo silicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos; reguladores de la espuma, por ejemplo jabón; sales para ajustar las propiedades de granulación y secado por pulverización, por ejemplo sulfato de sodio; perfumes; y también, si es apropiado, agentes antiestáticos y de ablandamiento; tales como arcillas esmectitas; agentes de fotoblanqueamiento; pigmentos; y/o agentes de matizado. Estos constituyentes, por supuesto, deben ser preferiblemente estables frente a cualquier sistema de blanqueamiento empleado. Tales agentes auxiliares pueden estar presentes en una cantidad de, por ejemplo, el 0,1 al 20,0% en peso, preferiblemente del 0,5 al 10,0% en peso, especialmente del 0,5 al 5,0% en peso, basándose en el peso total del detergente.

15 Además, la composición puede contener opcionalmente enzimas. Las enzimas pueden añadirse a los detergentes para la eliminación de manchas. Las enzimas mejoran habitualmente el rendimiento sobre manchas que o bien son a base de proteínas o bien son a base de almidón, tales como las provocadas por sangre, leche, grasa o zumos de frutas. Enzimas preferidas son celulasas, proteasas, amilasas y lipasas. Enzimas preferidas son celulasas y proteasas, especialmente proteasas. Las celulasas son enzimas que actúan sobre celulosa y sus derivados y los hidrolizan para dar glucosa, celobiosa, celooligosacárido. Las celulasas eliminan la suciedad y tienen el efecto de mitigar la aspereza al tacto. Los ejemplos de enzimas que van a usarse incluyen, pero no se limitan a, las siguientes:

20 Proteasas de detergentes disponibles comercialmente, tales como Alcalase[®], Esperase[®], Everlase[®], Savinase[®], Kannase[®] y Durazym[®];

Amilasas de detergentes disponibles comercialmente, tales como Termamil[®], Duramil[®], Stainzyme[®], Natalase[®], Ban[®] y Fungamil[®];

Celulasas de detergentes disponibles comercialmente, tales como Celluzyme[®], Carezyme[®] y Endolase[®];

Lipasas de detergentes disponibles comercialmente, tales como Lipolase[®], Lipolase Ultra[®] y Lipoprime[®];

25 Manasas adecuadas, tales como Mannanaway[®];

Estas enzimas están disponibles comercialmente de NOVOZYMES A/S.

Las enzimas pueden estar presentes opcionalmente en el detergente. Cuando se usan, las enzimas están presentes habitualmente en una cantidad de desde el 0,01-5,0% en peso, preferiblemente el 0,05-5,0% en peso y más preferiblemente el 0,1-4,0% en peso, basándose en el peso total del detergente.

30 Aditivos preferidos adicionales para los agentes según la invención son agentes de fijación de colorantes y/o polímeros que, durante el lavado de los materiales textiles, impiden la tinción provocada por los colorantes en las aguas de lavado que se han liberado de los materiales textiles en las condiciones de lavado. Tales polímeros son preferiblemente polivinilpirrolidonas, polivinilimidazol o N-óxidos de polivinilpiridina que pueden haberse modificado mediante la incorporación de sustituyentes aniónicos o catiónicos, especialmente los que tienen un peso molecular en el intervalo de desde 5000 hasta 60000, más especialmente desde 5000 hasta 50000. Tales polímeros se usan habitualmente en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 5,0% en peso, preferiblemente del 0,05 al 5,0% en peso, especialmente del 0,1 al 2,0% en peso, basándose en el peso total del detergente. Polímeros preferidos son los facilitados en el documento WO 02/02865, véase especialmente la página 1, último párrafo y la página 2, primer párrafo.

40 La composición de agente de lavado según la invención puede prepararse de una manera generalmente conocida.

Puede prepararse una composición en forma de polvo, por ejemplo, preparando en primer lugar un polvo inicial secando por pulverización una suspensión acuosa que comprende todos los componentes mencionados anteriormente excepto los componentes C) y D) y luego añadiendo los componentes secos C) y D) y mezclando todos ellos entre sí. También es posible partir de una suspensión acuosa que, aunque comprende los componentes A) y B), no comprende todo el componente A). Esta suspensión se seca por pulverización; entonces se mezcla el componente D) con el componente B) y se añade; y entonces se mezcla el componente C) en seco. Los componentes se mezclan preferiblemente entre sí en cantidades tales que se obtiene una composición compacta sólida en forma de gránulos, que tienen un peso específico de al menos 500 g/l.

50 Según una realización específica del procedimiento, la producción de la composición de agente de lavado se lleva a cabo en tres etapas. En la primera etapa se prepara una mezcla de tensioactivo aniónico y sustancia adyuvante. En la segunda etapa se añaden peróxido y, cuando sea apropiado, las partículas según la invención. Ese método se

lleva a cabo habitualmente en un lecho fluidizado. En una realización adicional preferida, las etapas individuales no se llevan a cabo completamente por separado, de modo que hay una determinada cantidad de solapamiento entre ellas. Un método de este tipo se lleva a cabo habitualmente en una prensa extrusora, con el fin de obtener gránulos en forma de "megaperlas".

- 5 Como alternativa a esto, las partículas según la invención, para el fin de mezclado con un agente de lavado en una etapa de dosificación posterior, pueden mezclarse con otros componentes de agente de lavado tales como fosfatos, zeolitas, abrillantadores o enzimas.

10 Una mezcla de esa clase para la dosificación posterior de las partículas se distingue por una distribución homogénea de las partículas según la invención en la mezcla y puede consistir en, por ejemplo, desde el 5 hasta el 50% de partículas y desde el 95 hasta el 50% de tripolifosfato de sodio. Cuando tiene que suprimirse el aspecto oscuro de las partículas en la composición de agente de lavado, esto puede lograrse, por ejemplo, insertando las partículas en gotitas de una sustancia que puede fundirse blanquecina ("cera soluble en agua") o, preferiblemente, encapsulando las partículas en una masa fundida que consiste en, por ejemplo, una cera soluble en agua, tal como se describe en el documento EP-A-0 323 407, un sólido blanco (por ejemplo dióxido de titanio) que se añade a la masa fundida con el fin de reforzar el efecto de enmascaramiento de la cápsula.

15 Un aspecto adicional de la invención es un procedimiento de matizado para materiales de fibras textiles caracterizado porque el material de fibra textil se trata con partículas de ftalocianina encapsuladas, comprendiendo dichas partículas

a) al menos un compuesto de ftalocianina soluble en agua, y

- 20 b) gelatina que tiene una resistencia Bloom de 2 a 80 como material de encapsulación.

En un procedimiento de matizado de este tipo, las partículas de la invención se usan normalmente en un detergente o composición de agente de lavado. La cantidad de los compuestos usada es, por ejemplo, de desde el 0,0001 hasta el 1% en peso, preferiblemente desde el 0,001 hasta el 0,5% en peso, basándose en el peso del material textil.

- 25 Ejemplos de materiales de fibras textiles adecuados son materiales hechos de seda, lana, poliamida, compuestos acrílicos o poliuretanos, y, en particular, materiales de fibras celulósicas y combinaciones de todos los tipos. Tales materiales de fibras son, por ejemplo, fibras de celulosa natural, tales como algodón, lino, yute y cáñamo, y celulosa regenerada. Se da preferencia a materiales de fibras textiles hechos de algodón. También son adecuadas fibras que contienen hidroxilo que están presentes en materiales textiles mixtos, por ejemplo mezclas de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

La composición de matizado puede estar en cualquier forma física, preferiblemente en una forma sólida. Formas sólidas típicas son polvo, comprimidos o gránulos. Se prefieren los gránulos como formulación sólida.

- 35 El procedimiento de matizado de la invención es parte de un procedimiento de lavado de ropa. Puede ser parte de cualquier etapa del procedimiento de lavado de ropa (remojo previo, lavado principal y tratamiento posterior). El procedimiento puede llevarse a cabo en una máquina de lavado así como a mano. La temperatura habitual es de entre 5°C y 95°C.

Los agentes de limpieza o lavado se formulan habitualmente de manera que las aguas de lavado tengan un valor de pH de aproximadamente 6,5 - 11, preferiblemente 7,5 - 11 durante todo el procedimiento de lavado.

La razón de baño en el procedimiento de lavado es habitualmente de 1:4 a 1:40, preferiblemente de 1:4 a 1:30.

- 40 Los siguientes ejemplos ilustran la invención:

Ejemplos

1. Preparación de conjugado de ftalocianina de zinc-ácido sulfónico con ácido 4,4'-[[6-[(3-aminofenil)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil]diimino]bis[5-hidroxi-6-[2-(1-naftalenil)diazenil]-2,7-naftalenodisulfónico (n.º CAS 1159843-59-0)

a) Acetilación de ácido H

- 45 Se suspenden 191,9 g (0,5 mol) de ácido 4-amino-5-hidroxi-naftaleno-2,7-disulfónico (83%, n.º CAS 90-20-0) en 500 ml de agua y se disuelven a pH 7 mediante adición de 48,6 ml de NaOH acuoso (30%). Se añaden lentamente 92,1 g de anhídrido de ácido acético en el plazo de 10 minutos. Se enfría la mezcla de reacción hasta 10°C mediante

adición de 250,0 g de hielo. Se ajusta un nivel de pH de 7 mediante adición de 118,3 ml de NaOH acuoso (30%). Se añaden posteriormente 56,2 ml de NaOH acuoso (30%). Se mantiene un nivel de pH de 10,5 durante 1 hora a una temperatura de 30°C mediante adición de 4,8 ml de NaOH acuoso (30%). Mediante adición de 32,9 ml de HCl acuoso (32%), se ajusta la disolución a un nivel de pH de 7,2. Tras enfriar hasta 20°C con 180 g de hielo, se

5

b) Diazotación y acoplamiento de 1-naftilamina

Se añaden 57,3 g (0,4 mol) de 1-naftilamina con agitación como una masa fundida a una mezcla de 800 ml de agua y 40,0 ml de HCl acuoso (32%). Se añade HCl acuoso (97,2 ml, 32%), y se enfría la disolución hasta 0°C con 530 g de hielo. Se añaden 90 ml de nitrito de sodio acuoso (4 N) en el plazo de 15 minutos. Durante la adición, se

10

mantiene la temperatura por debajo de 4°C. Tras la adición adicional de 11 ml de nitrito de sodio acuoso, se agita la mezcla de reacción durante 30 minutos. Se añade posteriormente 1 mol de ácido sulfámico para descomponer cualquier nitrito restante.

En la suspensión así obtenida, se vierten 1275,0 g (0,4 mol) del ácido H acetilado (pH 4,8) preparado tal como se describió anteriormente en a) en el plazo de un minuto. Se ajusta un nivel de pH de 7,5 con 327 ml de disolución acuosa de carbonato de sodio (20% p/v). Se agita la disolución a temperatura ambiente durante 12 horas. El volumen total de la disolución de reacción es de aproximadamente 3,4 l. Para la hidrólisis, se añaden 340 ml de NaOH acuoso (30%) a la mezcla de reacción, seguido por calentamiento hasta 90°C durante 3 horas. Se ajusta un nivel de pH de 7,5 mediante la adición de 292,5 ml de HCl acuoso (32%). Se agita la suspensión violeta a temperatura ambiente durante 12 horas. El volumen de la disolución de reacción es de aproximadamente 4 l. Se

15

20

c) Preparación de ácido 4,4'-[[6-[(3-aminofenil)amino]-1,3,5-triazin-2,4-diil]diimino]bis[5-hidroxi-6-[2-(1-naftalenil)diazenil]-2,7-naftalenodisulfónico ("colorante", n.º CAS 1159843-59-0).

Se agita una disolución acuosa de 0,060 moles de ácido 5-amino-4-hidroxi-3(naftaleno-1-ilazo)-naftaleno-2,7-disulfónico a temperatura ambiente. Se añade una suspensión que consiste en 100 ml de agua con hielo, 0,1 g de hidrogenotetraoxofosfato de disodio y 5,53 g (0,03 mol) de cloruro cianúrico. Se ajusta la mezcla de reacción con NaOH acuoso (30%) y se mantiene a pH 7. Tras 30 minutos, se calienta la mezcla de reacción hasta 70°C y se mantiene a un nivel de pH de 7 durante varias horas hasta que se completa la reacción de acoplamiento con cloruro cianúrico tal como se indica mediante CL.

25

30

35

A esta disolución (aprox. 0,030 moles de producto intermedio), se le añade una disolución de 5,59 g (0,0031 mol) de diclorhidrato de m-fenilendiamina en 50 ml de agua. Se calienta la mezcla de reacción hasta 95°C. Se mantiene un valor de pH de 8,5 mediante adición de NaOH acuoso (30%). Se monitoriza la reacción mediante CL. Tras 3 horas, se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se obtiene un volumen de 950 ml de disolución. Para el aislamiento del producto, se añaden 237,5 g de cloruro de sodio. Se agita la mezcla de reacción durante otras 12 horas. Se separa por filtración el precipitado formado y se seca para dar 42,2 g de colorante ($\lambda_{\text{máx.}}$ de UV-vis: 536 nm).

d) Sulfonación y formación de cloruro de sulfonilo de ftalocianina de zinc (II) (ftalocianinas de zinc mono- y bis-sulfonadas)

Se calienta aceite (2500 g, 10%) y se agita a 46°C. Se añaden 500 g (0,87 mol) de ftalocianina de zinc en porciones en el plazo de una hora. Se calienta la mezcla de reacción hasta 80°C y se agita durante 24 horas a esa temperatura. Se interrumpe el calentamiento y se vierte lentamente la masa de reacción en 4000 g de una mezcla de hielo/agua. Mediante la adición de disolución de hidróxido de sodio (30%), se ajusta la suspensión a pH 7 mientras se mantiene la temperatura entre 15-25°C mediante enfriamiento externo. Se agita la mezcla durante otras ocho horas y se ajusta el pH a un valor de 7 de nuevo. Se separa por filtración el precipitado formado, se lava dos veces con agua (2 litros) y se seca a vacío a 55°C para dar una mezcla de ftalocianinas de zinc esencialmente mono- y bis-sulfonadas (608 g, rendimiento del 86%) como un sólido azul oscuro.

40

45

Se añaden lentamente 142,5 g de esta mezcla seca a 680 ml (1190 g, 10,2 mol) de ácido clorosulfúrico. Se calienta la mezcla de reacción hasta 84-87°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Se añaden gota a gota 80 ml (131,2 g, 1,103 mol) de cloruro de tionilo en el plazo de una hora y se continúa agitando durante otras dos horas. Se interrumpe el calentamiento externo y se vierte la mezcla de reacción en 9000 g de una mezcla de agua/hielo. Se separa por filtración el precipitado formado y se lava con 200 ml de agua para dar una mezcla en bruto de cloruros de sulfonilo.

50

e) Preparación de conjugado de ftalocianina de zinc (II)-colorante

Se suspende la torta de filtro en bruto preparada tal como se facilitó anteriormente en d) (aproximadamente 0,2 mol) en una mezcla de agua enfriada con hielo/dimetoxietano 1:1 (v/v; 4 litros) recién preparada. Se ajusta inmediatamente la disolución de reacción a pH 4-5 con NaOH acuoso. Se disuelve el colorante preparado tal como se facilitó anteriormente en c) (226 g, 0,2 mol) en 2 l de agua y se añade con agitación. Se agita la mezcla de reacción a 25°C durante 12 horas. Se mantiene la mezcla de reacción a un nivel de pH de 7 con NaOH acuoso (32%). Se monitoriza la mezcla de reacción mediante CCF y CL. Opcionalmente, se calienta la mezcla de reacción hasta 50°C para garantizar la conversión completa.

Se evapora la mezcla hasta sequedad a vacío a 60-70°C para eliminar los compuestos volátiles orgánicos. Se diluye el conjugado de colorante con agua hasta una concentración del 10,5% p/p con respecto al peso seco (del cual NaCl = 11,7%, Na₂SO₄ 16,11% y H₂O residual = 4,9% p/p; igual al 7,14% de material activo total p/p); señales del conjugado principal en ESI-EM [M⁺]: 1767 y 1847 junto con cantidades menores de 1927).

2. Métodos de prueba

a) Pruebas de tratamiento de manchas

Se pesa el conjugado de ftalocianina de zinc (II)-colorante encapsulado de cada uno de los ejemplos facilitados en 3 en un detergente y entonces se mezclan concienzudamente usando una mezcladora de laboratorio Turbula hasta que se logra una distribución homogénea en el detergente ECE 77 (detergente de referencia ECE 77, de EMPA Test Materials). Se elige una concentración de 200 ppm de conjugado de colorante activo para todas las pruebas.

La prueba de tratamiento de manchas usada para la evaluación del conjugado de ftalocianina de zinc (II)-colorante encapsulado se explica resumidamente en el documento WO 2003/018740. Se colocan estirados seis trozos de 15x15 cm de algodón no mercerizado tejido blanqueado blanco en el fondo de una cubeta que contiene 1 l de agua corriente. Se extienden sobre la tela 10 g de detergente ECE 77, que contiene los conjugados de colorante encapsulados de los ejemplos respectivos facilitados en 3 y entonces se deja durante 10 minutos. Entonces se enjuaga la tela concienzudamente, se seca y entonces se evalúa en una escala que oscila entre 1 (sin alteración del color del material textil, sin manchas) y 5 (manchas completas).

b) Rendimiento de lavado (agotamiento sobre materiales textiles de algodón)

Se lava algodón blanqueado durante 15 minutos a 30°C con detergente ECE 77 a 20 g/kg de material textil y una razón de baño de 1:20, en presencia de cada uno del conjugado de ftalocianina de zinc (II)-colorante encapsulado de los ejemplos facilitados en 3 (concentración de 20 mg/l) en equipo LINITEST (Atlas). Antes de la adición del algodón, se permite que la composición repose durante 1 minuto temperatura ambiental. Tras enjuagar con agua corriente, centrifugar y planchar, se mide el agotamiento del colorante activo sobre el material textil mediante espectroscopía de reflectancia usando la fórmula de Kubelka/Munk K/S a 560 nm. Cada valor de K/S facilitado en los ejemplos en 3 representa el valor de K/S del ejemplo correspondiente, del cual se ha restado el valor de K/S determinado para el encapsulado correspondiente que no comprende conjugado de ftalocianina de zinc (II)-colorante. Cuanto mayor es el valor de K/S así obtenido, mayor es el agotamiento del conjugado de colorante sobre el material textil de algodón, es decir su capacidad de tonalización.

3. Conjugados de colorante encapsulados

Ejemplo 1 - Producto de conjugado de colorante encapsulado con gelatina de Bloom 11

Se disolvieron 30 g de gelatina de Bloom 106 y 270 g de gelatina de Bloom 0 en 875 g de la disolución de conjugado de ftalocianina de zinc (II)-colorante obtenida según 1 e) a 62°C con agitación. Tras 120 minutos, se añadieron 45 g de aceite de coco a la disolución acuosa con agitación lenta. Entonces se emulsionó vigorosamente la mezcla resultante durante 30 minutos mientras se mantenía la temperatura de alrededor de 60°C. Se diluyó la dispersión resultante con 350 g de agua.

Posteriormente se atomizó la dispersión diluida en una torre de secado por pulverización a aproximadamente 80°C, en donde se cubrieron las partículas en suspensión con una capa fina de almidón de pulverización y se secaron a 40°C durante 150 minutos.

Se tamizó el polvo seco resultante y se recogió la fracción de 120 de malla a 60 de malla (norma ASTM E 11-70 (1995)) y se sometió a prueba.

El producto final tenía las siguientes características:

Bloom: 11, rendimiento del tratamiento de manchas: 4, rendimiento del lavado: K/S = 0,014.

Ejemplo 2 - Producto de conjugado de colorante encapsulado con gelatina de Bloom 21

5 Se disolvieron 60 g de gelatina de Bloom 106 y 240 g de gelatina de Bloom 0 en 1050 g de la disolución de conjugado de ftalocianina de zinc (II)-colorante obtenida según 1 e) a 62°C con agitación. Tras 120 minutos, se añadieron 45 g de aceite de coco a la disolución acuosa con agitación lenta. Entonces se emulsionó vigorosamente la mezcla resultante durante 30 minutos mientras se mantenía la temperatura de alrededor de 60°C. Se diluyó la dispersión resultante con 350 g de agua.

Posteriormente se atomizó la dispersión diluida en una torre de secado por pulverización a aproximadamente 80°C, en donde se cubrieron las partículas en suspensión con una capa fina de almidón de pulverización y se secaron a 40°C durante 150 minutos.

10 Se tamizó el polvo seco resultante y se recogió la fracción de 120 de malla a 60 de malla (norma ASTM E 11-70 (1995)) y se sometió a prueba.

El producto final tenía las siguientes características:

Bloom: 21, rendimiento del tratamiento de manchas: 3,5, rendimiento del lavado: K/S = 0,014.

Ejemplo 3 - Producto de conjugado de colorante encapsulado con gelatina de Bloom 32

15 Se disolvieron 90 g de gelatina de Bloom 106 y 210 g de gelatina de Bloom 0 en 1250 g de la disolución de conjugado de ftalocianina de zinc (II)-colorante obtenida según 1 e) a 62°C con agitación. Tras 120 minutos, se añadieron 45 g de aceite de coco a la disolución acuosa con agitación lenta. Entonces se emulsionó vigorosamente la mezcla resultante durante 30 minutos mientras se mantenía la temperatura de alrededor de 60°C. Se diluyó la dispersión resultante con 480 g de agua.

20 Posteriormente se atomizó la dispersión diluida en una torre de secado por pulverización a aproximadamente 80°C, en donde se cubrieron las partículas en suspensión con una capa fina de almidón de pulverización y se secaron a 40°C durante 150 minutos.

Se tamizó el polvo seco resultante y se recogió la fracción de 120 de malla a 60 de malla (norma ASTM E 11-70 (1995)) y se sometió a prueba.

25 El producto final tenía las siguientes características:

Bloom: 32, rendimiento del tratamiento de manchas: 3, rendimiento del lavado: K/S = 0,016.

Ejemplo 4 - Producto de conjugado de colorante encapsulado con gelatina de Bloom 48

30 Se disolvieron 135 g gelatina de Bloom 106 y 165 g de gelatina de Bloom 0 en 900 g de la disolución de conjugado de ftalocianina de zinc (II)-colorante obtenida según 1 e) a 62°C con agitación. Tras 120 minutos, se añadieron 45 g de aceite de coco a la disolución acuosa con agitación lenta. Entonces se emulsionó vigorosamente la mezcla resultante durante 30 minutos mientras se mantenía la temperatura de alrededor de 60°C. Se diluyó la dispersión resultante con 930 g de agua.

35 Posteriormente se atomizó la dispersión diluida en una torre de secado por pulverización a aproximadamente 80°C, en donde se cubrieron las partículas en suspensión con una capa fina de almidón de pulverización y se secaron a 40°C durante 150 minutos.

Se tamizó el polvo seco resultante y se recogió la fracción de 120 de malla a 60 de malla (norma ASTM E 11-70 (1995)) y se sometió a prueba.

El producto final tenía las siguientes características:

Bloom: 48, rendimiento del tratamiento de manchas: 4,5, rendimiento del lavado: K/S = 0,013.

40 **Ejemplo comparativo - Producto de conjugado de colorante encapsulado con gelatina de Bloom 0**

Se disolvieron 300 g de gelatina de Bloom 0 en 750 g de la disolución de conjugado de ftalocianina de zinc (II)-colorante obtenida según 1 e) a 62°C con agitación. Tras 120 minutos, se añadieron 45 g de aceite de coco a la disolución acuosa con agitación lenta. Entonces se emulsionó vigorosamente la mezcla resultante durante 30 minutos mientras se mantenía la temperatura de alrededor de 60°C. Se diluyó la dispersión resultante con 350 g de

agua.

Posteriormente se atomizó la dispersión diluida en una torre de secado por pulverización a aproximadamente 80°C, en donde se cubrieron las partículas en suspensión con una capa fina de almidón de pulverización y se secaron a 40°C durante 150 minutos.

- 5 Se tamizó el polvo seco resultante y se recogió la fracción de 120 de malla a 60 de malla (norma ASTM E 11-70 (1995)) y se sometió a prueba.

El producto final tenía las siguientes características:

Bloom: 0, rendimiento del tratamiento de manchas: 5, rendimiento del lavado: K/S = 0,013.

En los ejemplos 1 a 4 y el ejemplo comparativo anteriores se usaron las siguientes calidades de gelatina:

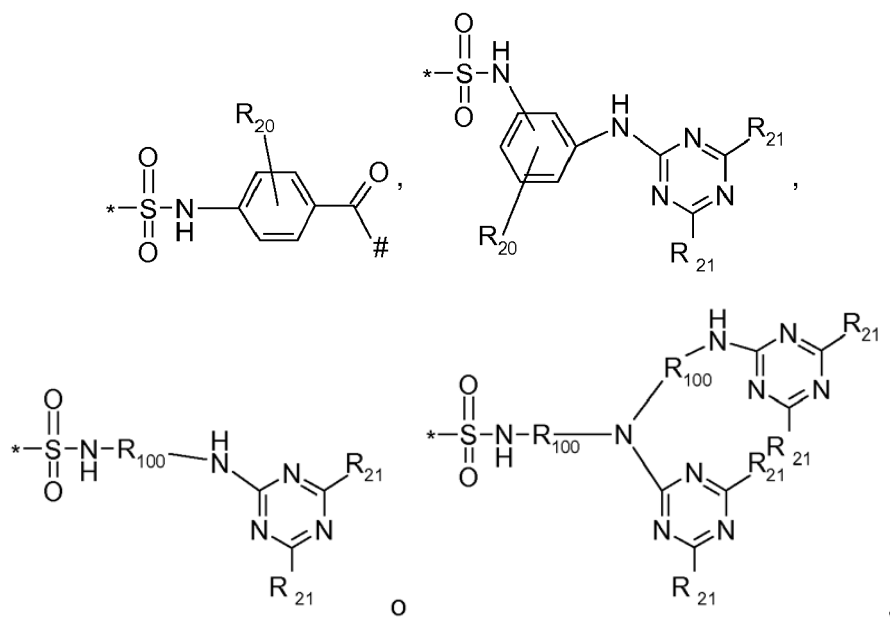
- 10 Gelatina de Bloom 0: "Rousselot ASF" de Rousselot NV, Gante, Bélgica.

Gelatina de Bloom 106: "Gelatine 106 bloom" de PB Gelatins, Vilvorde, Bélgica

- 15 Los ejemplos anteriores demuestran que un valor superior de la resistencia Bloom de la gelatina da como resultado conjugados de ftalocianina de zinc (II)-colorante encapsulados que tienen mejores propiedades con respecto al rendimiento del tratamiento de manchas y un buen rendimiento del lavado, en comparación con conjugados de ftalocianina de zinc (II)-colorante encapsulados correspondientes preparados mediante el uso de gelatina que tiene una resistencia Bloom de 0.

REIVINDICACIONES

1. Partículas de ftalocianina encapsuladas, comprendiendo dichas partículas
 - a) al menos un compuesto de ftalocianina soluble en agua, y
 - b) gelatina que tiene una resistencia Bloom de 2 a 80 como material de encapsulación.
- 5 2. Partículas según la reivindicación 1, que comprenden
 - a) el 0,1 - 20% en peso de al menos un compuesto de ftalocianina soluble en agua;
 - b) el 5 - 60% en peso de gelatina que tiene una resistencia Bloom de 2 a 80;
 - c) el 0 - 10% en peso de un aceite,
 - d) el 0 - 90% en peso de un agente de pulverización,
- 10 e) el 0 - 90% en peso de aditivos adicionales adecuados para la preparación de aglomerados sólidos, y
f) el 0 - 15% en peso de agua,
siempre que la suma de los componentes a), b), c), d), e) y f) ascienda hasta el 100% en peso.
3. Partículas según la reivindicación 1 ó 2, que comprenden
 - a) el 1 - 15% en peso de al menos un compuesto de ftalocianina soluble en agua;
- 15 b) el 5 - 50% en peso de gelatina que tiene una resistencia Bloom de 2 a 80;
- c) el 0,1 - 5% en peso de un aceite,
- d) el 1 - 90% en peso de un agente de pulverización,
- e) el 0 - 90% en peso de aditivos adicionales adecuados para la preparación de aglomerados sólidos, y
- f) el 0,1 - 15% en peso de agua,
- 20 siempre que la suma de los componentes a), b), c), d), e) y f) ascienda hasta el 100% en peso.
4. Partículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprenden, como compuesto de ftalocianina soluble en agua a), al menos un compuesto de complejo de ftalocianina de fórmula
(PC)-L-(D) (1),
al que se une el sustituyente de al menos un colorante mono-azoico mediante el grupo de unión L,
- 25 en la que
PC representa la estructura de ftalocianina que contiene metal Zn (II), Fe (II), Ca (II), Mg (II), Na (I), K (I), Al, Si (IV), P (V), Ti (IV) o Cr (VI);
D representa el sustituyente de un colorante mono-azoico; y
L representa un grupo



en los que

R₂₀ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₈, alcoxilo C₁-C₈ o halógeno;

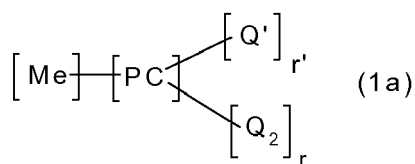
5 R₂₁ representa D, hidrógeno, OH, Cl o F, siempre que al menos uno sea D;

R₁₀₀ representa alquileo C₁-C₈;

* marca el punto de unión de PC; y

marca el punto de unión del sustituyente D del colorante mono-azoico.

10 5. Partículas según la reivindicación 4, en las que el compuesto de complejo de ftalocianina soluble en agua (1) corresponde a la fórmula



en la que

PC representa la estructura de porfirina,

15 Me representa el átomo de metal central o grupo de metal central coordinado con PC, que se selecciona del grupo que consiste en Zn, Fe, Ca, Mg, Na, K, Al-Z₁, Si (IV)-(Z₁)₂, Ti (IV)-(Z₁)₂ y Sn (IV)-(Z₁)₂;

Z₁ representa alcanolato C₁-C₈, OH⁻, R₀COO⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, R₀SO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, citrato, tartrato u oxalato, en los que R₀ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

r representa 0 o un número desde 1 hasta 3;

r' representa un número desde 1 hasta 4;

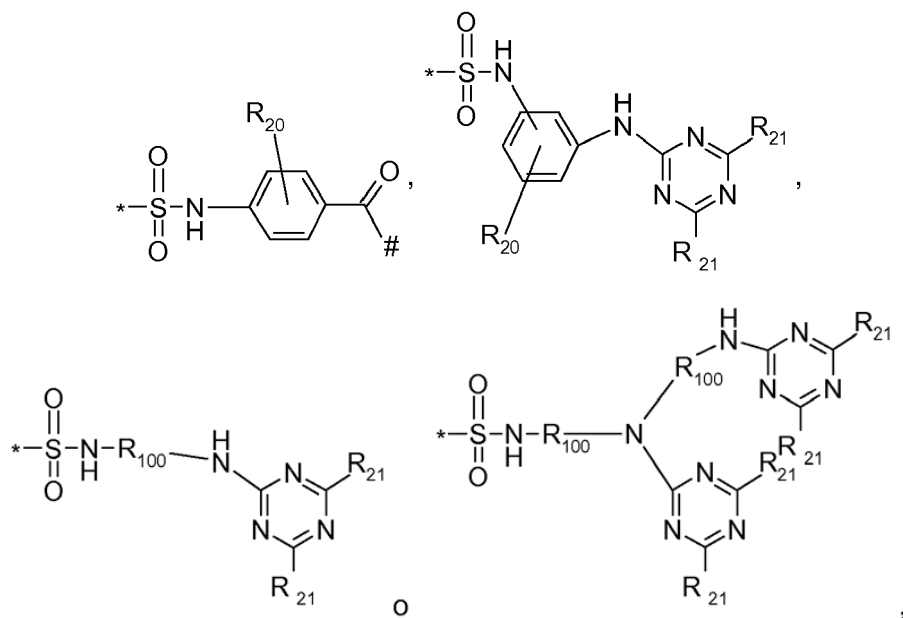
20 cada Q₂ independientemente uno de otro representa -SO₃⁻M⁺ o el grupo -(CH₂)_m-COO⁻M⁺; en los que M⁺ es H⁺, un ión de metal alcalino o el ión amonio y m es 0 o un número desde 1 hasta 12;

cada Q' independientemente uno de otro representa el segmento de la fórmula parcial-L-D,

en la que

D representa el sustituyente de un colorante mono-azoico; y

L representa un grupo



5

en los que

R_{20} representa hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ o halógeno;

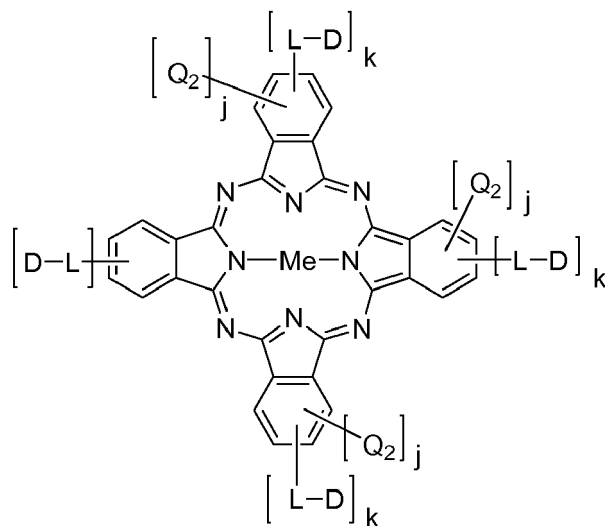
R_{21} representa D, hidrógeno, OH, Cl o F, siempre que al menos uno de R_{21} sea D;

R_{100} representa alquileo $\text{C}_1\text{-C}_8$;

10 * marca el punto de unión de Me-PC; y

marca el punto de unión del sustituyente D del colorante mono-azoico.

6. Partículas según la reivindicación 4, en las que el compuesto de complejo de ftalocianina soluble en agua (1) corresponde a la fórmula (2a)



en la que

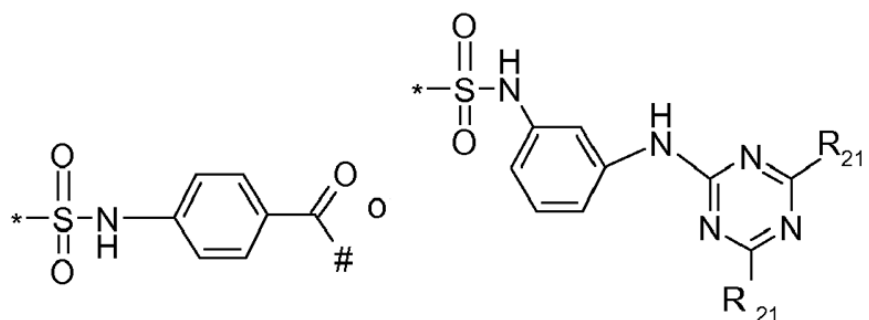
Me representa Zn, Al-Z₁, Si (IV)-(Z₁)₂ o Ti (IV)-(Z₁)₂, en los que Z₁ es cloruro, fluoruro, bromuro o hidróxido;

cada Q₂ independientemente uno de otro representa -SO₃^{M+} o el grupo -(CH₂)_m-COO^{M+}, en los que M⁺ es H⁺, un ión de metal alcalino o el ión amonio y m es 0 o un número desde 1 hasta 12;

5 cada k se selecciona independientemente de 0 y 1, cada j se selecciona independientemente de 0 y 1-k,

D representa el sustituyente de un colorante mono-azoico; y

L representa un grupo



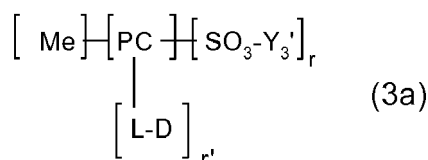
en el que

10 R₂₁ representa D, hidrógeno, OH, Cl o F, siempre que al menos uno sea D;

* marca el punto de unión de PC; y

marca el punto de unión a D.

7. Partículas según la reivindicación 4, en las que el compuesto de complejo de ftalocianina soluble en agua (1) corresponde a la fórmula



15

en la que

PC, L y D son tal como se definieron en la reivindicación 4;

Me es Zn o Al-Z₁, Z₁ es cloro, flúor, bromo o hidroxilo;

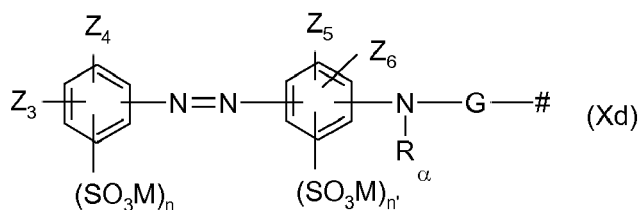
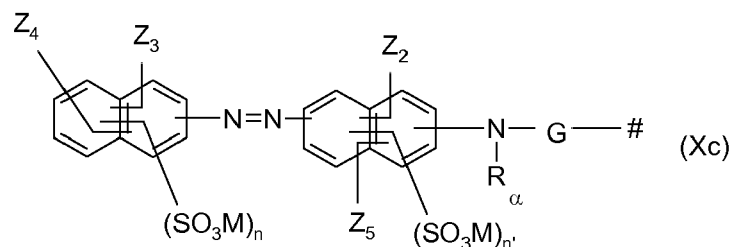
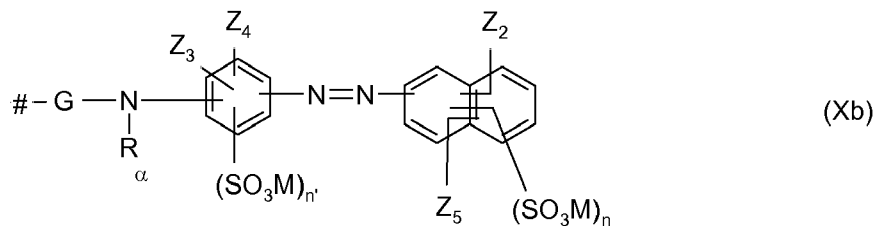
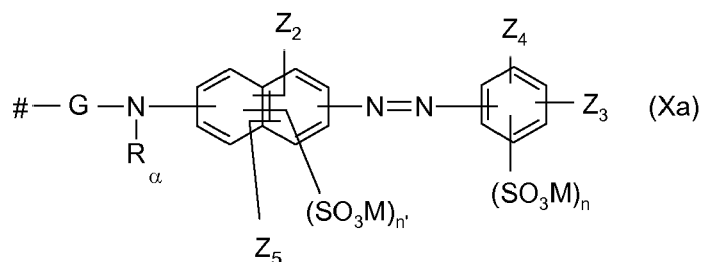
Y₃' es hidrógeno; un ión de metal alcalino o ión amonio;

20 r es cero o un número desde 1-3; y

r' es un número desde 1 hasta 4.

8. Partículas según la reivindicación 6 ó 7, en las que Me representa Zn.

9. Partículas según la reivindicación 4, en las que D representa el sustituyente de un colorante mono-azoico de las fórmulas parciales Xa, Xb, Xc o Xd:



5 en las que

marca el punto de unión del grupo de puente L;

10 del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo, naftilo y piridilo, arilo, arilo que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO_3H , NH_2 , carboxilo, carbo-alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

15 carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, alquilo C₃-C₄ ramificado o de cadena lineal que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₃-C₄ ramificado o de cadena lineal que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, halógeno, -SO₂CH₂CH₂SO₃H, NO₂, COOH, -COO-alquilo C₁-C₄, NH₂, NH-alquilo C₁-C₄, en los que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₄, CN y COOH, N(alquilo C₁-C₄)-alquilo C₁-C₄, en los que los grupos alquilo pueden estar sustituidos independientemente uno de otro con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₄, CN y COOH, NH-arilo, NH-arilo, en el que el arilo está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano,

20

25

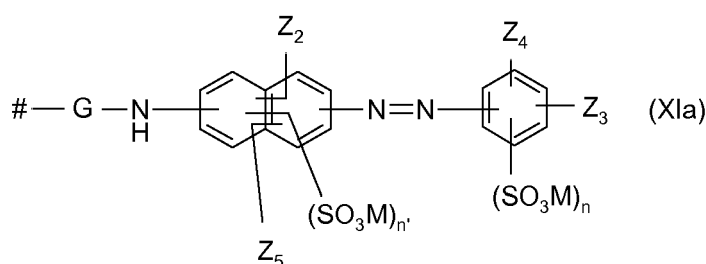
SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ y alcoxilo C₁-C₄, o representa NHCO-alquilo C₁-C₄ o NHCOO-alquilo C₁-C₄;

5 G representa el enlace directo, -COO-alquilenos C₁-C₄, arileno; arileno que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄, alquilenos C₁-C₄, alquilenos C₁-C₄ sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄, o representa -CO-arileno;

n representa 0; 1; 2 ó 3;

10 n' representa 0; 1 ó 2; y cada M independientemente uno de otro representa hidrógeno; un ión de metal alcalino o un ión amonio.

10. Partículas según la reivindicación 4, en las que D representa el sustituyente de un colorante mono-azoico de las fórmulas parciales Xla, Xlb, Xlc o Xld:



en la que

15 # marca el punto de unión del grupo de puente L;

20 Z₂ representa alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, o representa OH;

25 Z₃ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, OH, NO₂, NH₂, NH-alquilo C₁-C₂, en el que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN y COOH, o representa NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂;

30 Z₄ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, OH, NO₂, NH₂, NH-alquilo C₁-C₂, en el que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN y COOH, o representa NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂;

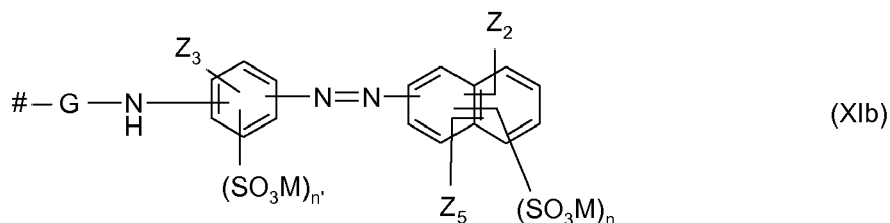
35 Z₅ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo;

40 G representa el enlace directo, COO-alquilenos C₁-C₂, arileno, arileno que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂, alquilenos C₁-C₂ o alquilenos C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂;

n representa 0, 1, 2 ó 3;

n' representa 0, 1 ó 2; y

cada M independientemente uno de otro representa hidrógeno, Na⁺ o K⁺;



5 en la que

marca el punto de unión del grupo de puente L;

10 Z₂ representa alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo o representa OH;

15 Z₃ es hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, OH, NO₂, NH₂, NH-alquilo C₁-C₂, en el que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN o COOH o representa NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂;

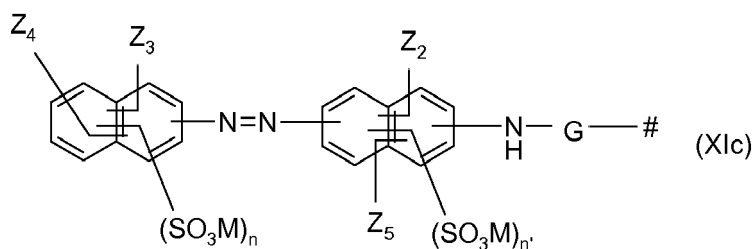
20 Z₅ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂ o alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo;

25 G representa el enlace directo, COO-alquileo C₁-C₂, arileno, arileno que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂, alquileo C₁-C₂ o alquileo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂;

n representa 0, 1, 2 ó 3;

n' es 0, 1 ó 2; y

cada M independientemente uno de otro representa hidrógeno, Na⁺ o K⁺;



30 en la que

marca el punto de unión del grupo de puente L;

Z₂ representa hidrógeno, hidroxilo, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂ o alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, o representa OH o NO₂;

Z₃ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, OH, NO₂, NH₂, NH-alquilo C₁-C₂, en el que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN y COOH, o representa NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂;

Z₄ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂ o alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, OH, NO₂, NH₂, NH-alquilo C₁-C₂, en el que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN y COOH, o representa NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂;

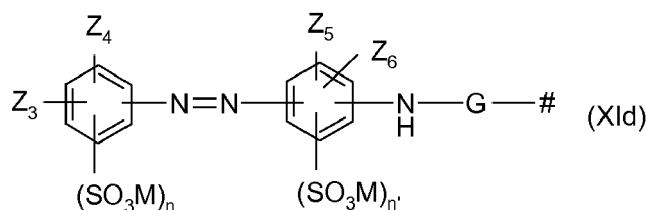
Z₅ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, o representa NO₂;

G representa el enlace directo, COO-alquileo C₁-C₂, arileno, arileno que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂, alquileo C₁-C₂ o alquileo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂,

n representa 0, 1, 2 ó 3;

n' representa 0, 1 ó 2; y

cada M independientemente uno de otro representa Na⁺ o K⁺;



en la que

marca el punto de unión del grupo de puente L;

Z₃ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, o representa SO₂CH₂CH₂SO₃H o NO₂;

Z₄ representa alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, OH, o representa SO₂CH₂CH₂SO₃H, o NO₂;

Z₅ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, OH, NO₂, NH₂, NH-alquilo C₁-C₂, en el que el grupo alquilo puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en OH, NH₂, alquilo C₁-C₂, CN y COOH, o representa NHCO-alquilo C₁-C₂ o NHCOO-alquilo C₁-C₂;

Z₆ representa alquilo C₁-C₂, alquilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂, fenilo, naftilo y piridilo, alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₄, alquilo C₁-C₄, fenilo, naftilo y piridilo, o representa NO₂;

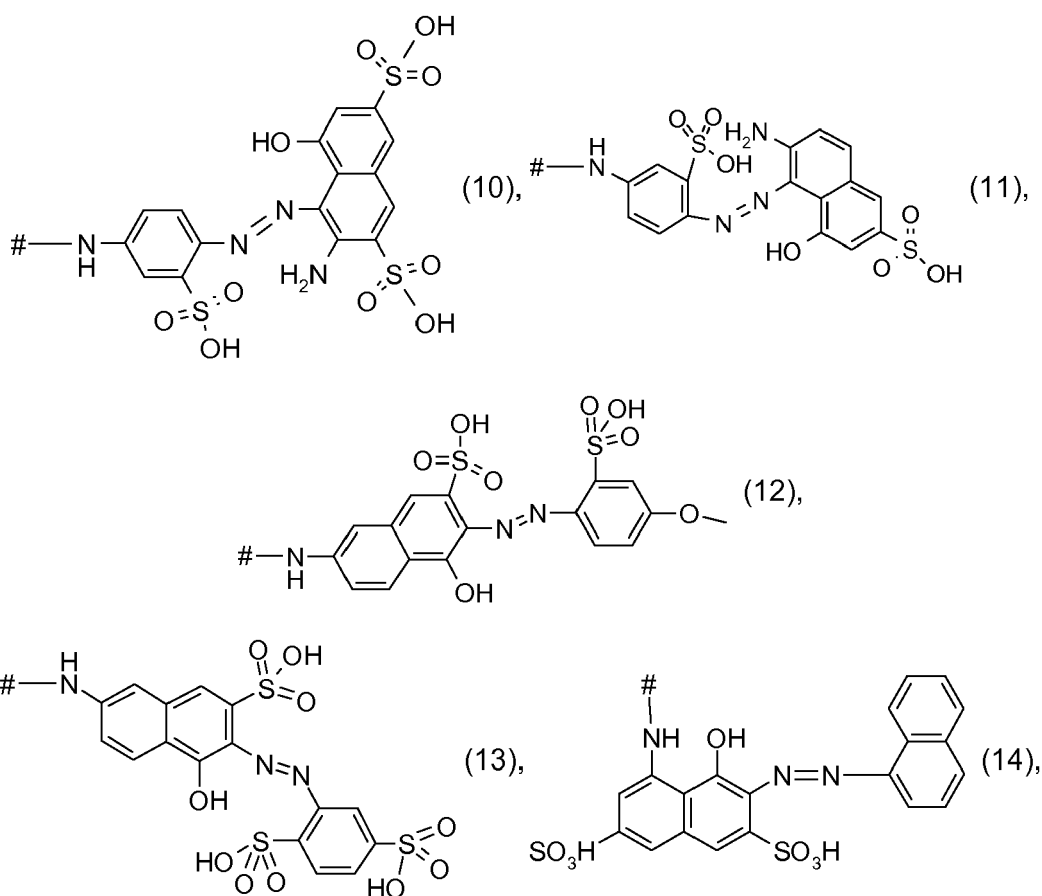
G representa el enlace directo, COO-alquilenos C₁-C₂, arileno, arileno que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂, alquilenos C₁-C₂ o alquilenos C₁-C₂ que está sustituido con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, NH₂, carboxilo, carbo-alcoxilo C₁-C₂, alcoxilo C₁-C₂ y alquilo C₁-C₂;

n representa 0, 1, 2 ó 3;

n' representa 0, 1 ó 2; y

cada M independientemente uno de otro representa hidrógeno, Na⁺ o K⁺.

11. Partículas según la reivindicación 4, en las que D se selecciona del grupo que consiste en compuestos, en los que las fórmulas parciales 10, 11, 12, 13 y 14:



están presentes y en las que # marca el punto de unión del grupo de puente L.

12. Partículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en las que el componente de gelatina b) tiene una resistencia Bloom de 2 a 50.
13. Partículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en las que el componente de gelatina b) tiene una resistencia Bloom de 5 a 50.
- 5 14. Partículas según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13, en las que el componente de aceite c) es un aceite de triglicérido.
15. Partículas según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14, en las que el componente de agente de pulverización d) es almidón o almidón modificado.
- 10 16. Partículas según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 15, en las que los aditivos adicionales de componente e) se seleccionan del grupo que consiste en dispersantes aniónicos, disgregantes, cargas, colorantes o pigmentos insolubles en agua o solubles en agua; abrillantadores ópticos, zeolitas, talco, celulosa en polvo, celulosa fibrosa, celulosa microcristalina, almidón, dextrina, caolín, TiO_2 , SiO_2 y trisilicato de magnesio.
17. Procedimiento para la preparación de partículas según la reivindicación 1, que comprende
- i) disolver al menos un compuesto de ftalocianina soluble en agua en un medio acuoso,
- 15 ii) disolver gelatina que tiene una resistencia Bloom de 2 a 80 en la disolución resultante, o añadir una disolución acuosa de dicha gelatina,
- iii) convertir la mezcla así obtenida en gotitas, y
- iv) reducir el contenido en humedad de las partículas resultantes.
18. Composición de agente de lavado, que comprende
- 20 A) partículas según la reivindicación 1; y
- B) aditivos adicionales adecuados para la preparación de agentes de lavado.
19. Composición de agente de lavado según la reivindicación 18, que comprende
- A) del 0,001 al 1,0% en peso de partículas según la reivindicación 1; y
- B) del 99,0 al 99,999% en peso de aditivos adicionales adecuados para la preparación de agentes de lavado.