



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 620 235

(51) Int. CI.:

C09B 47/24 (2006.01) C11D 3/40 (2006.01) C09B 31/057 (2006.01) C09B 31/02 (2006.01) C09B 31/04 (2006.01) C09B 67/22 C11D 3/00 (2006.01) C11D 3/42 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

21.04.2011 PCT/EP2011/056456 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:

(87) Fecha y número de publicación internacional: 10.11.2011 WO2011138183

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 21.04.2011 E 11716528 (2)

21.12.2016 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 2566941

(54) Título: Tintes y mezclas para matizar durante lavado

(30) Prioridad:

07.05.2010 EP 10162286 07.05.2010 US 332216 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 28.06.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

ARAYA HERNANDEZ, CARMEN; **BACHMANN, FRANK;** KRAMER, HANS; SCHLENKER, WOLFGANG y RANE, DEEPAK, M.

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Tintes y mezclas para matizar durante lavado

5

25

30

35

La presente invención se refiere a un proceso de matizado en lavado con tintes bis-azo azul o violeta específicos solos o en combinación con un fotocatalizador. Los aspectos adicionales de la invención son una composición que comprende por lo menos un fotocatalizador y por lo menos uno de los tintes bis-azo específicos. La composición es particularmente útil para matizar textiles durante lavado. Los aspectos adicionales de la invención son una composición detergente, una composición suavizante de tela que contiene mezclas de estos tintes y fotocatalizadores y tintes bis-azo azul o violeta novedosos.

Un método frecuentemente empleado en decoloración y blanqueamiento es el uso de tintes violeta o azul concurrentemente con el fin de mejorar el efecto de decoloración y blanqueamiento. Si dicho tinte se utiliza junto con un agente de blanqueamiento fluorescente, este puede tener dos propósitos diferentes. Por un lado, es posible intentar lograr un incremento en el grado de blanqueamiento al compensar el amarillo de la tela, en cuyo caso se retiene en gran parte el matiz blanco producido por el agente de blanqueamiento fluorescente sobre la tela. Por otro lado, el objeto puede efectuar con el tinte en cuestión un cambio en el matiz del efecto blanco, producido por el agente de blanqueamiento fluorescente sobre la tela; en cuyo caso también se hace un intento adicional para lograr un incremento en el grado de blanqueamiento. Por lo tanto es posible ajustar el matiz deseado del efecto blanco

El documento US 3,762,859 divulga tintes disazo sulfonatados de difenilo, del tipo dinaftilo. El documento WO 2005/014769 divulga composiciones que comprenden un fotocatalizador y un tinte azo.

Yamada et al., Nippon Kagaku Kaishi, J. Chem. Soc. Jp., 3, 1974, pp. 563-568, XP009141409, ISSN: 0369-4577 divulgan los efectos de los agentes abrillantadores fluorescentes en la fotodecoloración de tintes azo ácido azul.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar tintes bis-azo particularmente adecuados para un proceso de matizado de lavado que se puede utilizar solo o en mezcla con por lo menos un fotocatalizador. Estos tintes y mezclas de tintes con el fotocatalizador no deben conducir a coloración de la tela después de uso repetido. En otras palabras, el tinte no se debe acumular sobre la tela después de diversos ciclos de lavado. Los requerimientos adicionales son que estos tintes deben ser igualmente útiles para algodón no tratado y para algodón preabrillantado. Tampoco se deben acumular en otras fibras sintéticas, tales como poliamida.

Este objetivo se logra con tintes bis-azo específicos que no son estables a la luz solar. En una realización específica, estos tintes se utilizan junto con por lo menos un fotocatalizador. Eso significa que los componentes de la mezcla, cuando se aplican a la tela también son descompuestos por la luz, en particular por la luz solar. Aunque los tintes por sí mismos también son descompuestos hasta cierto grado por la luz, el efecto es considerablemente más alto cuando se aplican junto con el fotocatalizador.

La invención se relaciona con un proceso de matizado para telas o fibras textiles cuyo proceso comprende aplicar un fotocatalizador que es una ftalocianina soluble en agua de Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) o Hf(VI) y un tinte bis-azo de la fórmula (I), a la tela o fibra en un proceso de lavado

$$\begin{bmatrix} CI \end{bmatrix}_{C} \xrightarrow{4} \xrightarrow{3} \begin{bmatrix} SO_{3}X \\ 5 \end{bmatrix}_{D}$$

$$\begin{bmatrix} XO_{3}S \end{bmatrix}_{a} \xrightarrow{5} \xrightarrow{6} \begin{bmatrix} N \\ 5 \end{bmatrix}_{A} \xrightarrow{10} \begin{bmatrix} N \\ 7 \end{bmatrix}_{B} \xrightarrow{10} \begin{bmatrix} N \\ 1 \end{bmatrix}_{N-R}$$
(I),

en la que

a es 0, 1 o 2;

bes 0 o 1;

40 ces 0 o 1;

d es 0 o 1;

X es H, Na o K y

R en un grupo

5

10

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \downarrow \\ NH_2 \text{ SO}_3X \\ R_1 \end{array} \begin{array}{c} \downarrow \\ NH_3 \text{ SO}_3X \end{array} \begin{array}{c} \downarrow \\ NH_2 \\ R_2 \end{array} \begin{array}{c} \downarrow \\ NH_2 \\ R_3 \end{array} \begin{array}{c} \downarrow \\ NH_2 \\ R_4 \end{array} \begin{array}{c} \downarrow \\ NH_2 \\ R_4 \end{array}$$

en el que las flechas indican los puntos de adhesión.

La relación en peso entre el fotocatalizador y el tinte bis-azo es desde 1000: 1 hasta 1: 1000, preferiblemente desde 50: 1 hasta 1: 50 y en particular desde 1: 10 hasta 10: 1.

Ejemplos de materiales de fibra textil adecuados que se pueden tratar con dicha composición son materiales elaborados de seda, lana, acrílicos o poliuretanos y, en particular, materiales de fibra celulósica y mezclas de todos los tipos. Dichos materiales de fibra son, por ejemplo, fibras de celulosa natural, tales como algodón, lino, yute y cáñamo, y celulosa regenerada. Se da preferencia a materiales de fibra textil hechos de algodón. También son adecuadas las fibras que contienen hidroxi que están presentes en telas mezcladas, por ejemplo, mezclas de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

15 En una realización preferida de la invención la cantidad total de los grupos -SO₃X por molécula del tintes bis-azo es 3. Esto asegura un equilibro ideal entre solubilidad y sustantividad.

Preferiblemente el tinte bis-azo es un compuesto de fórmulas

Compuesto del Ejemplo 3

Compuesto del Ejemplo 4

Compuesto del Ejemplo 16

Compuesto del Ejemplo 20

Compuesto del Ejemplo 26

Compuesto del Ejemplo 27

$$HO_3S$$
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N

y Compuesto del Ejemplo 29

Los grupos de ácido sulfónico en las fórmulas anteriores se dan en su forma de ácido libre. Igualmente se abarcan las sales de Na y K correspondientes que también se pueden formar en los valores de pH apropiados.

10 Se da particular preferencia a los compuestos de los Ejemplos 3, 16, 26, 31 y 32.

Se prefieren más los compuestos de Ejemplos 3 y 32.

Los tintes mencionados anteriormente se pueden utilizar de forma individual o en mezclas entre sí. Si se utilizan mezclas de dos la relación en peso entre ambos tintes es, por ejemplo, desde 1: 10 hasta 10: 1, preferiblemente 1: 1.

- La composición y proceso que comprende una ftalocianina soluble en agua y un tinte bis-azo de la fórmula (I) produce un ángulo de matiz relativo de 220 320° y los compuestos de la fórmula (I) no son estables a la luz, especialmente en la presencia de la ftalocianina soluble en agua. Esto significa que los compuestos de la fórmula (I) de la composición de matizado se descomponen por la luz. El término "luz" significa luz visible (400 a 800 nm) se entiende por. Preferiblemente, es luz solar.
- Por ejemplo el componente tinte se degrada cuando la composición se expone a luz solar. La degradación del componente se puede determinar espectrofotométricamente.

Preferiblemente la degradación del tinte en la presencia del fotocatalizador mencionado anteriormente es de más del 40% después de 1 ciclo de lavado/secado, bajo condiciones como se representa en los Ejemplos de aplicación.

En una realización específica de la invención el fotocatalizador es una ftalocianina soluble en agua de la fórmula (X)

$$[Me]_q[PC][Q_2], (X)$$

25

5

en que

PC es el sistema de anillo de ftalocianina;

Me es Zn; Fe(II); Ca; Mg; Na; K; Al-Z₁; Si(IV); P(V); Ti(IV); Ge(IV); Cr(VI); Ga(III); Zr(IV); In(III); Sn(IV) o Hf(VI);

Z₁ es un ión haluro; sulfato; nitrato; carboxilato o alcanoato o hidroxi;

5 q es 0; 1 o 2;

r es 1 a 8;

 Q_2 es hidroxi; alquilo C_1 - C_{22} ; alquilo C_3 - C_{22} ramificado; alquenilo C_2 - C_{22} ; alquenilo C_3 - C_{22} ramificado y mezclas de los mismos; alcoxi C_1 - C_{22} ; un grupo sulfo o carboxi; un radical de la fórmula

$$-SO_{2}-X_{4} \xrightarrow{R_{11}} R_{11};$$

$$-SO_{2}-N \xrightarrow{R_{13}} ; -(T_{1})_{d}-(CH_{2}) = -N \xrightarrow{N} - R_{14} Z_{2};$$

$$-CH_{2}-Y_{2} \xrightarrow{R_{11}} R_{11};$$

$$R_{12}$$

 $-SO_2(CH_2)_V-OSO_3M$; $-SO_2(CH_2)_V-SO_3M$;

15

10

$$-(CH_2)_w - S \stackrel{\frown}{=} C \stackrel{N-R_{15}R_{16}}{(N-R_{15}R_{16})}$$

un radical alcoxi ramificado de la fórmula

5 una unidad alquiloetilenooxi de la fórmula -(T₁)_d-(CH₂)_b(OCH₂CH₂)_a-B₃

o un éster de la fórmula COOR₁₈

en el que

 B_2 es hidrógeno; hidroxi; alquilo C_1 - C_{30} ; alcoxi C_1 - C_{30} ; - CO_2H ; - CH_2COOH ; - SO_3 - M_1 ; - OSO_3 - M_1 ; - OSO_3 - M_1 ; - OPO_3 ²- M_1 ; y mezclas de los mismos;

10 B₃ es hidrógeno; hidroxi; -COOH; -SO₃-M₁; -OSO₃-M₁ o alcoxi C₁-C₆;

M₁ es un catión soluble en agua;

T₁ es -O-; o -NH-;

20

X₁ y X₄ independientemente uno del otro son -O-; -NH- o -N-alquilo C₁-C₅;

R₁₁ y R₁₂ independientemente uno del otro son hidrógeno; un grupo sulfo y sales de los mismos; un grupo carboxi y sales de los mismos o un grupo hidroxi; por lo menos uno de los radicales R₁₁ y R₁₂ son un grupo sulfo o carboxi o sales de los mismos,

Y₂ es -O-; -S-; -NH- o -N-alquilo C₁-C₅;

R₁₃ y R₁₄ independientemente uno del otro son hidrógeno; alquilo C₁-C₆; hidroxi-alquilo C₁-C₆; ciano-alquilo C₁-C₆; sulfo-alquilo C₁-C₆; carboxi o halógeno-alquilo C₁-C₆; fenilo no sustituido o fenilo sustituido por halógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄; sulfo o carboxi o R₁₃ y R₁₄ junto con el átomo de nitrógeno al cual se unen forman un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros saturado que adicionalmente también puede contener un átomo de nitrógeno u oxígeno como un miembro del anillo;

 $R_{15} \ y \ R_{16} \ independientemente \ uno \ del \ otro \ son \ radicales \ alquilo \ C_1-C_6 \ o \ aril-alquilo \ C_1-C_6;$

R₁₇ es hidrógeno; alquilo C₁-C₆ no sustituido o alquilo C₁-C₆ sustituido por halógeno, hidroxi, ciano, fenilo, carboxi, carb-alcoxi C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

 R_{18} es alquilo C_1 - C_{22} ; alquilo C_3 - C_{22} ramificado; alquenilo C_1 - C_{22} o alquenilo C_3 - C_{22} ramificado; glicol C_3 - C_{22} ; alcoxi C_1 - C_{22} ; alcoxi C_3 - C_{22} ramificado; y mezclas de los mismos;

M es hidrógeno; o un ión de metal alcalino o ión de amonio,

Z₂ es un ión de cloro; bromo; alquilosulfato o aralquilosulfato;

a es 0 o 1;

b es desde 0 hasta 6;

c es desde 0 hasta 100;

d es 0; o 1;

5 e es desde 0 hasta 22;

v es un entero desde 2 hasta 12;

w es 0 o 1; y

y en el que el sistema de anillo de ftalocianina también puede comprender adicionalmente grupos de solubilización.

El número de sustituyentes Q₂ en la fórmula (X) está entre 1 y 8, preferiblemente entre 1 y 4, y no es imperativo, como es en general el caso con las ftalocianinas, para que sea un entero (grado de sustitución). Si otros sustituyentes no catiónicos están presentes, la suma de los últimos y los sustituyentes catiónicos está entre 1 y 4. El número mínimo de sustituyentes que deben estar presentes en la molécula se rige por la solubilidad de la molécula resultante en agua. Es suficientemente soluble en agua cuando una cantidad suficiente del compuesto de ftalocianina se disuelve para efectuar una oxidación fotodinámicamente catalizada sobre la fibra. Una solubilidad tan baja como 0.01 mg/l puede ser suficiente, aunque una de 0.001 a 1 g/l es generalmente ventajosa.

Halógeno significa flúor, bromo o, en particular, cloro.

En todos estos sustituyentes, fenilo, naftilo, y heteroanillos aromáticos pueden ser sustituidos por uno o dos radicales adicionales, por ejemplo por alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 halógeno, carboxi, carb-alcoxi C_1 - C_6 hidroxi, amino, ciano, sulfo, sulfonamido, etc.

20 Se da preferencia a un sustituyente del grupo alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, halógeno, carboxi, carb-alcoxi C₁-C₆ o hidroxi.

Todos los heterociclos de nitrógeno anteriormente mencionados también pueden ser sustituidos por grupos alquilo, ya sea en el átomo de carbono o en otro átomo de nitrógeno en el anillo. El grupo alquilo es preferiblemente el grupo metilo.

alquilo C₁-C₆ y alcoxi C₁-C₆ son radicales alquilo o alcoxi de cadena lineal o ramificada, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert-butilo, amilo, isoamilo, tert-amilo o hexilo o metoxi, etoxi, npropoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi, tert-butoxi, amiloxi, isoamiloxi, tert-amiloxi o hexiloxi.

El alquenilo C₂-C₂₂ es, por ejemplo, alilo, metalilo, isopropenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, isobutenilo, n-penta-2,4-dienilo, 3-metil-but-2-enilo, n-oct-2-enilo, n-dodec-2-enilo, iso-dodecenilo, n-dodec-2-enilo o n-octadec-4-enilo.

30 Otros agentes fotoblanqueadores que se pueden utilizar de acuerdo con la invención tienen la fórmula

(XI)
$$\left[Me\right]_{q}\left[PC\right]\left[SO_{3}-Y_{3}\right]_{r}$$

en la que

PC es el sistema de anillo de ftalocianina;

Me es Zn; Fe(II); Ca; Mg; Na; K; AI-Z1; Si(IV); P(V); Ti(IV); Ge(IV); Cr(VI); Ga(III); Zr(IV); In(III); Sn(IV) o Hf(VI);

35 Z₁ es un ión haluro; sulfato; nitrato; carboxilato o alcanoato; o hidroxi;

q es 0; 1; o 2;

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

r es cualquier número desde 1 hasta 4.

Los compuestos de ftalocianina muy particularmente preferidos tienen la fórmula (4a),

(XII)
$$Me = \left[PC + SO_3 - Y_3' \right]_r$$

en la que

5 Me es Zn o Al-Z₁;

Z₁ es un haluro; sulfato; nitrato; carboxilato o alcanoato; o hidroxi;

PC es el sistema de anillo de ftalocianina,

q es 0; 1; o 2;

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

10 r es cualquier número desde 1 hasta 4.

Otros compuestos de ftalocianina de interés que se pueden utilizar de acuerdo con la invención tienen la fórmula

(XIII)
$$[Me]_q[PC] = SO_2-NH-(CH_2)_{q'}-N \begin{bmatrix} R_{12} \\ R_{13} \end{bmatrix}$$
,

en la que

PC, Me y q son como se define en la fórmula (XI);

15 R₁₂' y R₁₃' independientemente uno del otro son hidrógeno; fenilo; sulfofenilo; carboxifenilo; alquilo C₁-C₆; hidroxialquilo C₁-C₆; ciano-alquilo C₁-C₆; sulfo-alquilo C₁-C₆; carboxi-alquilo C₁-C₆ o halógeno-alquilo C₁-C₆ o R₁₂' y R₁₃' junto con el átomo de nitrógeno forman el anillo morfolino;

q' es un entero desde 2 hasta 6; y

r es un número desde 1 hasta 4;

20 en el que, si r es > 1, los radicales

presentes en la molécula pueden ser idénticos o diferentes.

Los compuestos de ftalocianina de interés adicionales que se pueden utilizar de acuerdo con la invención, tienen la fórmula

(XIV)
$$\left[Me \right]_{q} \left[PC \right]_{q} \left[SO_{3}-Y_{3}^{'} \right]_{r}$$

$$\left[SO_{2} \left[NH-(CH_{2})_{q'} \right]_{m'} R_{13}^{'} \right]_{m'} R_{13}^{'} \right]$$

en la que

PC, Me y q son como se define en la fórmula (XI),

Y'₃ es hidrógeno; un ión de metal alcalino o ión de amonio,

5 q' es un entero desde 2 hasta 6;

 R_{12} ' y R_{13} ' independientemente uno del otro son hidrógeno; fenilo; sulfofenilo; carboxifenilo; alquilo C_1 - C_6 ; hidroxialquilo C_1 - C_6 ; ciano-alquilo C_1 - C_6 ; sulfo-alquilo C_1 - C_6 ; carboxi-alquilo C_1 - C_6 o halógeno-alquilo C_1 - C_6 o R_{12} ' y R_{13} ' junto con el átomo de nitrógeno forman tel anillo morfolino;

m' es 0 o 1; y

10 r y r₁ independientemente uno del otro son cualquier número desde 0.5 hasta 3, la suma r +r₁ es por lo menos 1, pero no más de 4.

Los compuestos de ftalocianina especialmente preferidos son dichos compuestos que están disponibles comercialmente y se utilizan en composiciones de agente de lavado. Usualmente, los compuestos de ftalocianina aniónicos están en la forma de sales de metales alcalinos, especialmente sales de sodio.

15 De particular interés son los siguientes compuestos

en los que los grupos 2-4 sulfonato están presentes y Z_1 es un haluro, sulfato, nitrato, carboxilato o alcanoato o hidroxi, preferiblemente CI-. Los compuestos pueden estar presentes de forma individual o como mezcla en virtualmente cualquier relación.

En las fórmulas de los compuestos 101 y 102 se representan cuatro grupos sulfonato. Sin embargo, también pueden estar presentes menos de 4 grupos sulfonato. En general estará presente una mezcla que contiene 2 a 4 grupos sulfonato.

En otra realización específica existen 2 a 3 grupos sulfonato presentes y en una segunda realización específica están presentes 3 a 4 grupos sulfonato. Dependiendo del uso deseado, puede ser ventajosa una u otra realización.

En una realización específica por lo menos un agente de blanqueamiento fluorescente está comprendido dentro de la composición.

Los agentes de blanqueamiento fluorescente (abrillantadores ópticos) se pueden seleccionar de un amplio rango de tipos químicos tales como ácidos 4,4'-bis-(triazinilamino)-estilbeno-2,2'-disulfónico, ácidos 4,4'-bis-(triazol-2-il)estilbeno-2,2'-disulfónico, 4,4'-(difenil)-estilbenos, 4,4'-diestiril-bifenilos, 4-fenil-4'-benzoxazolil-estilbenos, estilbenil-naftotriazoles, derivados de 4-estiril- estilbenos, bis-(benzoxazol-2-il), derivados de bis-(bencimidazol-2-il), coumarinas, pirazolinas, naftalimidas, triazinil-pirenos, 2-estiril-benzoxazol- o derivados de naftoxazol, derivados de bencimidazol-benzofurano o derivados de oxanilida. Estos abrillantadores ópticos son conocidos y están disponibles comercialmente. Se describen inter alia en el documento WO2006/024612.

20 Otro aspecto de la invención es una composición que comprende

a) un tinte bis-azo de la fórmula (I)

$$\begin{bmatrix} CI \end{bmatrix}_{C} = \begin{bmatrix} CI \end{bmatrix}_{C} = \begin{bmatrix} SO_{3}X \\ SO_{3}X \end{bmatrix}_{D}$$

$$\begin{bmatrix} XO_{3}S \end{bmatrix}_{a} = \begin{bmatrix} XO_{3}S$$

en la que

5

10

15

a es 0, 1 o 2;

b es 0 o 1;

c es 0 o 1;

d es 0 o 1:

X es H, Na o K y

5 R en un grupo

20

25

$$\bigvee_{\substack{\mathsf{NH}_2 \ \mathsf{SO}_3\mathsf{X} \\ \mathsf{R}_1}}, \bigvee_{\substack{\mathsf{NH}_3 \ \mathsf{SO}_3\mathsf{X} \\ \mathsf{R}_2}}, \bigvee_{\substack{\mathsf{NH}_2 \\ \mathsf{R}_3}}, \bigvee_{\substack{\mathsf{NH}_2 \\ \mathsf{R}_4}}, \bigvee_{\substack{\mathsf{NH}_2 \\ \mathsf{R}_5}}, \bigvee_{\substack{\mathsf{NH}_2 \\ \mathsf{R}_6}}, \bigvee_{\substack{\mathsf{NH}_2 \\ \mathsf{NH}_2}}, \bigvee_{\substack{\mathsf{NH}_2$$

en el que las líneas indican los puntos de adhesión, y

b) una ftalocianina soluble en agua de Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) o Hf(VI).

La composición, que comprende por lo menos un fotocatalizador y por lo menos un tinte bis-azo se puede utilizar en formulaciones de lavado sólida o líquida.

Se prefieren los granulados como formulación sólida.

Se prefiere una formulación granular que comprende

- a) Desde 2 hasta 75% en peso de una composición como se definió anteriormente, con base en el peso total del granulado,
 - b) Desde 10 hasta 95% en peso de por lo menos un aditivo adicional, con base en el peso total del granulado, y
 - c) Desde 0 hasta 15% en peso agua, con base en el peso total del granulado.

Los granulados se preparan de acuerdo con métodos conocidos. Cualquier método conocido es adecuado para producir gránulos que comprenden la mezcla de la invención. Se prefieren métodos continuos y discontinuos, tales como secado por pulverización o procedimientos de granulación en lecho fluidizado.

Los granulados de acuerdo con la invención se pueden encapsular o no.

Los materiales de encapsulación incluyen especialmente polímeros solubles en agua y dispersibles en agua ceras. De aquellos materiales, se da preferencia a polietileno glicoles, poliamidas, poliacrilamidas, polivinil alcoholes, polivinilpirrolidonas, gelatina, acetatos de polivinil hidrolizados, copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, y también poliacrilatos, parafinas, ácidos grasos, copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, y polimetacrilatos.

Los granulados de acuerdo con la invención contienen desde 2 hasta 75% en peso, preferiblemente desde 2 hasta 60% en peso, especialmente desde 6 hasta 55% en peso, de componente a), con base en el peso total del granulado.

30 Los granulados en las formulaciones de acuerdo con la invención preferiblemente tienen un tamaño de partícula promedio de < 500 μm. Se da mayor preferencia al tamaño de partícula de los granulados que es desde 40 hasta 400 μm.

Los granulados en las formulaciones de acuerdo con la invención contienen desde 10 hasta 95% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 85% en peso, especialmente desde 10 hasta 80% en peso, de por lo menos un

ES 2 620 235 T3

aditivo adicional (componente c)), con base en el peso total del granulado.

5

30

40

Dichos aditivos adicionales pueden ser agentes de dispersión aniónicos o no iónicos; polímeros orgánicos solubles en agua; sal inorgánica; ácido orgánico de bajo peso molecular o una sal del mismo; agentes humectantes; desintegrantes, tales como, por ejemplo, celulosa en polvo o fibra, celulosa microcristalina; rellenos tales como, por ejemplo, dextrina; tintes insolubles en agua o tintes solubles en agua o pigmentos; y también aceleradores de disolución y abrillantadores ópticos. También se pueden utilizar silicatos de aluminio tales como zeolitas, y también compuestos tales como talco, caolín, TiO₂, SiO₂ o trisilicato de magnesio en pequeñas cantidades.

Los agentes dispersantes aniónicos utilizados son, por ejemplo, los agentes dispersantes aniónicos solubles en agua comercialmente disponibles para tintes, pigmentos etc.

- Los siguientes productos, especialmente, son considerados: productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con bifenilos no sustituidos o clorados u óxidos de bifenilo y opcionalmente formaldehído, (mono-/di-)alquilnaftalensulfonatos, sales de sodio de ácidos sulfónicos orgánicos polimerizados, sales de sodio de ácidos alquilhaftalensulfónicos polimerizados, sales de sodio de ácidos alquilhaftalensulfónicos polimerizados, sales de sodio de sulfatos de éter alquilpoliglicólico, arilsulfónatos polinucleares polialquilados, productos de condensación enlazados a metileno de ácidos arilsulfónicos y ácidos hidroxiarilsulfónicos, sales de sodio de ácidos dialquilsulfosuccínicos, sales de sodio de sulfatos de éter alquil diglicólico, sales de sodio de polinaftalenmetansulfonatos, ligno- o oxiligno sulfonatos o ácidos polisulfónicos heterocíclicos.
- Los agentes dispersantes aniónicos especialmente adecuados son productos de condensación de ácidos naftalensulfónicos con formaldehído, sales de sodio de ácidos sulfónicos orgánicos polimerizados, (mono/di-) alquilnaftalensulfonatos, arilsulfonatos polinucleares polialquilados, sales de sodio de ácido alquilbencensulfónico polimerizado, lignosulfonatos, oxilignosulfonatos y productos de condensación de ácido naftalensulfónico con un policlorometilbifenilo.
- Los dispersantes no iónicos adecuados son compuestos que tienen especialmente un punto de fusión de, preferiblemente, por lo menos 35°C que son emulsionables, dispersables o solubles, por ejemplo los siguientes compuestos:
 - 1. Alcoholes grasos que tienen de 8 a 22 átomos de C, especialmente alcohol cetílico;
 - 2. Productos de adición de, preferiblemente, desde 2 hasta 80 moles de óxido de alquileno, especialmente óxido de etileno, en donde algunas de las unidades de óxido de etileno pueden haber sido reemplazadas por epóxidos sustituidos, tales como óxido de estireno y/u óxido de propileno, con monoalcoholes insaturados o saturados, ácidos grasos, aminas grasas o amidas grasas que tienen de 8 a 22 átomos de C o con alcoholes bencílicos, fenil fenoles, bencil fenoles o alquil fenoles, los radicales alquilo de los cuales tienen por lo menos 4 átomos de C;
 - 3. Óxido de alquileno, especialmente óxido de propileno, productos de condensación (polímeros de bloque);
 - 4. Aductos de óxido de etileno/óxido de propileno con diaminas, especialmente etilendiamina;
- 35 5. Productos de reacción de un ácido graso que tiene de 8 a 22 átomos de C y una amina primaria o secundaria que tiene por lo menos un grupo hidroxi-alquilo inferior o alcoxi inferior-alquilo inferior, o productos de adición de óxido de alquileno de dichos productos de reacción que contienen grupo hidroxialquilo;
 - 6. Ésteres de sorbitán, preferiblemente grupos éster de cadena larga, o ésteres de sorbitán etoxilados, tales como monolaurato de polioxietilen sorbitán que tienen de 4 a 10 unidades de óxido de etileno o trioleato de polioxietilen sorbitán que tiene de 4 a 20 unidades de óxido de etileno;
 - 7. Productos de adición de óxido de propileno con alcohol alifático tri- a hexa-hídrico que tiene de 3 a 6 átomos de C, por ejemplo, glicerol o pentaeritritol; y
 - 8. Éteres mixtos de poliglicol de alcohol graso, especialmente productos de adición de 3 a 30 moles de óxido de etileno y de 3 a 30 moles de óxido de propileno con monoalcoholes alifáticos que tienen de 8 a 22 átomos de C.
- En lugar de o adicionalmente al agente o agentes de dispersión, los granulados de acuerdo con la invención pueden comprender un polímero orgánico soluble en agua, que también puede tener propiedades dispersantes. Dichos polímeros se pueden utilizar individualmente o como mezclas de dos o más polímeros. Como polímeros solubles en agua (que pueden tener, pero no necesariamente, propiedades formadoras de película), se consideran, por ejemplo, gelatinas, poliacrilatos, polimetacrilatos, copolímeros de acrilato de etilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico (sal de amonio), polivinilpirrolidonas, vinilpirrolidonas, acetatos de vinilo, copolímeros de vinilpirrolidona con olefinas de

ES 2 620 235 T3

larga, poli(vinilpirrolidona/metacrilatos de dimetilaminoetilo), copolímeros de vinilpirrolidona/ dimetilaminopropilmetacrilamidas, copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil-acrilamidas, copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidonas y metacrilatos de dimetilaminoetilo, terpolímeros de vinilcaprolactama/ de vinilpirrolidona/metacrilato dimetilaminoetilo, copolímeros de vinilpirrolidona cloruro metacrilamidopropiltrimetilamonio, terpolímeros de caprolactama/vinilpirrolidona/metacrilatos de dimetilaminoetilo, copolímeros de estireno y ácido acrílico, ácidos policarboxílicos, poliacrilamidas, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, alcoholes polivinílicos, acetato de polivinilo hidrolizado y no hidrolizado, copolímeros de ácido maleico con hidrocarburos insaturados y también productos de polimerización mixtos de los polímeros mencionados. Sustancias adecuadas adicionales son polietilenglicol (PM: 2000-20 000), copolímeros de óxido de etileno con óxido de propileno (PM > 3500), productos de condensación (productos de polimerización en bloque) de óxido de alquileno, especialmente óxido de propileno, copolímeros de vinilpirrolidona con acetato de vinilo, productos de adición de óxido de etileno-óxido de propileno con diaminas, especialmente etilendiamina, ácido poliestirensulfónico, ácido polietilensulfónico, copolímeros de ácido acrílico con estirenos sulfonados, goma arábiga, hidroxipropilmetilcelulosa, carboximetilcelulosa de sodio, ftalato de hidroxipropilmetilcelulosa, maltodextrina, almidón, sacarosa, lactosa, azúcares enzimáticamente modificados y posteriormente hidratados, que se obtiene bajo el nombre "Isomalt", azúcar de caña, ácido poliaspártico y tragacanto.

Entre aquellos polímeros orgánicos solubles en agua, se da preferencia especial a carboximetilcelulosa, poliacrilamidas, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas, gelatinas, acetatos de polivinilo hidrolizados, copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, maltodextrinas, ácido poliaspártico y también poliacrilatos y polimetacrilatos.

- Para uso como sales inorgánicas se consideran carbonatos, bicarbonatos, fosfatos, polifosfatos, sulfatos, silicatos, sulfitos, boratos, haluros y pirofosfatos, preferiblemente en forma de sales de metal alcalino. Se da preferencia a sales solubles en agua tales como, por ejemplo, cloruros de metal alcalino, fosfatos alcalinos, carbonatos alcalinos, polifosfatos alcalinos y sulfatos alcalinos y sales solubles en agua utilizadas en agente de lavado y/o formulaciones aditivas de agente de lavado.
- 25 También adecuada es una formulación líquida que comprende una composición como se definió anteriormente.

Se prefiere una formulación líquida que comprende

10

15

- (a) 0.01 95% en peso, preferiblemente 1 80% en peso, más preferiblemente 5 70% en peso de una composición que comprende por lo menos un compuesto de ftalocianina soluble en agua y por lo menos un tinte bis-azo como se definió anteriormente, con base en el peso total de la formulación de líquido,
- 30 (b) 5 99.99% en peso, preferiblemente 20 99% en peso, más preferiblemente 30 95% en peso, con base en el peso total de la formulación de líquido, de por lo menos un solvente orgánico y/o agua y
 - (c) 0 10% en peso, preferiblemente 0 5% en peso, más preferiblemente 0 2% en peso, con base en el peso total de la formulación de líquido, de por lo menos un aditivo adicional.
- También un aspecto de la invención es una formulación de detergente sólida o líquida en la que la composición como se describió anteriormente se distribuye de forma homogénea.

Otro aspecto de la invención es una formulación de detergente que comprende

- I) Desde 5 hasta 70% en peso A) de por lo menos un surfactante aniónico y/o B) por lo menos un surfactante no iónico, con base en el peso total de la formulación de agente de lavado,
- II) Desde 5 hasta 60% en peso C) de por lo menos una sustancia coadyuvante, con base en el peso total de la formulación de agente de lavado,
 - III) Desde 0 hasta 30% en peso D) de por lo menos un peróxido y, opcionalmente, por lo menos un activador, con base en el peso total de la formulación de agente de lavado, y
 - IV) Desde 0.001 hasta 1% en peso E) de por lo menos un granulado que contiene
- a) Desde 2 hasta 75% en peso de una composición como se definió anteriormente, con base en el peso total del granulado,
 - b) Desde 10 hasta 95% en peso de por lo menos un aditivo adicional, con base en el peso total del granulado, y
 - c) Desde 0 hasta 15% en peso agua, con base en el peso total del granulado.

- V) Desde 0 hasta 60% en peso F) de por lo menos un aditivo adicional, y
- VI) Desde 0 hasta 5% en peso G) agua.

10

15

20

35

La suma del % en peso de componentes I) - VI) en una formulación es siempre 100%. Los porcentajes de componentes I) a VI) en las formulaciones de agente de lavado aquí adelante están en todos los casos con base en el peso total de la formulación de agente de lavado.

Ya se han dado anteriormente ejemplos para los componentes A) y B).

Como sustancia coadyuvante C) entran en consideración, por ejemplo, fosfatos de metal alcalino, especialmente tripolifosfatos, carbonatos o hidrógeno carbonatos, especialmente sus sales de sodio, silicatos, aluminosilicatos, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgánicos, aminoalquilenopoli(alquilenofosfonatos) o mezclas de aquellos compuestos.

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

La cantidad del peróxido o la sustancia que forma peróxido es preferiblemente 0.5-30% en peso, más preferiblemente 1-20% en peso y especialmente preferiblemente 1-15% en peso.

Sin embargo, también es posible que no esté presente peróxido o la sustancia que forma o peróxido.

Los detergentes utilizados usualmente contendrán uno o más auxiliares tales como agentes de suspensión de suciedad, por ejemplo carboximetilcelulosa de sodio; sales para ajustar el pH, por ejemplo silicatos de metal alcalino o alcalinotérreo; reguladores de espuma, por ejemplo jabón; sales para ajustar las propiedades de secado por aspersión y granulación, por ejemplo sulfato de sodio; perfumes; y también, si es apropiado, agentes antiestáticos y suavizantes; tales como arcillas de esméctica; agentes fotodecoloradores; pigmentos y/o agentes de matizado. Estos constituyentes, desde luego, deben ser estables para cualquier sistema de decoloración utilizado. Dichos auxiliares pueden estar presentes en una cantidad de, por ejemplo, 0.1 a 20% de peso, preferiblemente 0.5 a 10% peso, especialmente 0.5 a 5.0% en peso, con base en el peso total del detergente.

Adicionalmente, el detergente opcionalmente puede contener enzimas. Las enzimas se pueden agregar a detergentes para remoción de manchas. Las enzimas usualmente mejoran el rendimiento sobre manchas que son ya sea basadas en proteína o basadas en almidón, tales como aquellas provocadas por sangre, leche, grasa jugos de frutas. Las enzimas preferidas son celulasas, proteasas, amilasas y lipasas. Las enzimas preferidas son celulasas y proteasas, especialmente proteasas. Las celulasas son enzimas que actúan sobre celulosa y sus derivados y las hidrolizan en glucosa, celobiosa, celobiosacarido. Las celulasas remueven mugre y tienen el efecto de mitigar la aspereza al tacto. Ejemplos de enzimas que se van a utilizar incluyen, pero de ninguna manera se limitan, a las siguientes:

Proteasas como se menciona en el documento US-B-6,242,405, columna 14, líneas 21 a 32;

lipasas como se menciona en el documento US-B-6,242,405, columna 14, líneas 33 a 46; amilasas, loc. cit., columna 14 líneas 47 a 56; y celulasas, loc. cit., columna 14, líneas 57 a 64.

Las enzimas opcionalmente pueden estar presentes en el detergente. Cuando se utilizan, las enzimas usualmente están presentes en una cantidad de 0.01-5.0% en peso, preferiblemente 0.05-5.0% en peso y más preferiblemente 0.1-4.0% en peso, con base en el peso total del detergente.

Adicionalmente al catalizador de decoloración de acuerdo con la fórmula (1) también es posible utilizar sales de metal de transición adicionales o complejos conocidos como ingredientes activos activadores de decoloración y/o activadores de decoloración adicionales, es decir compuestos que, bajo condiciones de perhidrólisis, producen ácidos perbenzo- y/o peroxo-carboxílicos no sustituidos o sustituidos que tienen desde 1 hasta 10 átomos de C, especialmente desde 2 hasta 4 átomos de C. Los activadores de decoloración adecuados incluyen los activadores de decoloración habituales, mencionados al principio, que portan grupos O- y/o N-acilo que tienen el número indicado de átomos de C y/o grupos benzoilo no sustituidos o sustituidos. Se da preferencia a alquilendiaminas poliaciladas especialmente tetraacetiletilendiamina (TAED), glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicolurilos (TAGU), N,N-diacetil- N,N-dimetilurea (DDU), derivados de triazina acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), compuestos de la formula:

en la que R₂₆ es un grupo sulfonato, un grupo ácido carboxílico o un grupo carboxilato, y en donde R₂₇ es alquilo(C₇-C₁₅) líneal o ramificado, especialmente activadores conocidos bajo los nombres SNOBS, SLOBS y DOBA, alcoholes polihídricos acilados, especialmente triacetina, diacetato de etilenglicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano y también sorbitol y manitol acetilados y derivados de azúcar acilados, especialmente pentaacetilglucosa (PAG), poliacetato de sacarosa (SUPA), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetillactosa así como glucamina y gluconolactona opcionalmente N-alquiladas, acetiladas. También es posible utilizar las combinaciones de activadores de decoloración convencionales conocidas de la Solicitud de Patente Alemana DE-A-44 43 177. Los compuestos de nitrilo que forman ácidos de perimina con peróxidos también son considerados como activadores de decoloración.

- 10 También un aspecto de la invención es una composición suavizante que comprende
 - a) una composición como se definió anteriormente, y
 - (b) un suavizante de telas.

Los suavizantes de telas, especialmente suavizantes de telas de hidrocarburo, adecuados para uso aquí se seleccionan de la siguiente clase de compuestos:

- Sales de amonio cuaternario catiónicas. El contraión de dichas sales de amonio cuaternario catiónicas puede ser un haluro, tal como cloruro o bromuro, sulfato de metilo u otros iones bien conocidos en la literatura. Preferiblemente, el contraión es sulfato de metilo o cualquier sulfato de alquilo o cualquier haluro, sulfato de metilo es el más preferido para artículos agregados a la secadora de la invención.
- Estos suavizantes se describen en forma más definitiva en la Especificación de Patente Estadounidense 4,134,838, cuya descripción se incorpora aquí mediante referencia. Los suavizantes de telas preferidos para uso aquí son sales de amonio cuaternario acíclicas. También se pueden utilizar mezclas de los suavizantes de telas mencionados anteriormente.

La formulación de suavizante de telas de acuerdo son esta invención comprende aproximadamente 0.001-5.0% en peso, preferiblemente 0.001-3.0% de peso, de la composición anterior.

- La composición de matizado de acuerdo con la invención se utiliza especialmente en una formulación suacizante o de lavado. Dicha formulación suacizante o de lavado puede estar en forma sólida, líquida, en gel o en pasta, por ejemplo en forma de una composición de agente de lavado no acuoso, líquido, que contiene no más de 5.0% en peso, preferiblemente desde 0 hasta 1% en peso, de agua y con base en una suspensión de una sustancia coadyuvante en un agente surfactante no iónico, por ejemplo como se describe en el documento GB-A- 2 158454.
- Las formulaciones de lavado también pueden estar en forma de polvos o polvos (súper)compactos, en forma de comprimidos individuales o de múltiples capas (comprimidos), en forma de barras de agente de lavado, bloques de agente de lavado, láminas de agente de lavado, pastas de agente de lavado o geles de agente de lavado, o en forma de polvos, pastas, geles o líguidos utilizados en cápsulas o en bolsas (sacos).
- Aspectos adicionales de la invención son el uso de un tinte bis-azo como se definió anteriormente y el uso de una composición, como se definió anteriormente para mejorar la blancura de los materiales textiles. Todas las definiciones y preferencias anteriores dadas se aplican igualmente para todos los aspectos de la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

A Ejemplos de preparación

La síntesis de los tintes bis-azo preparados consiste de dos etapas de acoplamiento de azo. Primero, un compuesto amino adecuado se diazotiza y acopla con un compuesto amino aromático adecuado para dar el intermedio mono-azo. En la segunda etapa, el compuesto mono-azo se diazotiza y acopla con un compuesto amino aromático. El tinte bis-azo final se aísla mediante precipitación y se purifica adicionalmente. Alternativamente, las soluciones de tinte acuosas se pueden utilizar directamente para pruebas de aplicación.

Ejemplo 1

El compuesto se obtiene de acuerdo con literatura [N. Sekar, G. Chakko, Rajule, R.N. Colourage (2005) 52 82), 119]. $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 555 nm, pureza (98% a 254 nm) determinada por el % de área de HPLC. El rendimiento aislado de tinte de color negro es 53%.

Ejemplo 2

5

Procedimiento general para la síntesis de tintes bis-azo

a) Síntesis de intermedio mono-azo

Se disuelve 17.3 g (0.1 mol) de ácido anilina-3-sulfónico en una mezcla de 150 ml de agua y 4 g (0.1 mol) de 10 hidróxido de sodio sólido. A esta solución, se agrega 6.9 g (0.1 mol) de nitrito de sodio sólido disuelto en 15 ml de agua. Bajo agitación, la mezcla resultante se enfría a 5°C y se diazotiza por en forma de gotas adición de 70 ml de 50% de solución de HCl acuosa durante 15 min. La mezcla de reacción se agita a 2-7°C durante 90 min. Un ligero exceso de ácido nitroso se descompone al agregar 10% de ácido sulfámico en solución acuosa (10 ml) y se continúa 15 agitación durante 30 min. La suspensión de sal de diazonio se agrega a 10°C a una solución que contiene 14.3 g (0.1 mol) de 1-naftiloamina en 100 ml de agua y 4.0 g (0.1 mol) de NaOH sólido durante 15 min. El pH de la solución se mantiene a 3-4 mediante adición de 10% de solución de NaOH acuosa. Después de agitación a 10°C durante 2h, se permite que la reacción se agite durante 12 horas a temperatura ambiente. El sólido precipitado se separa mediante filtración. El producto crudo se suspende en 50 ml de MeOH durante una hora y la suspensión resultante 20 se filtra. El producto sólido de color marrón oscuro se seca en uno horno de calentamiento a 55-60°C. La caracterización del producto se hace sobre la base de espectroscopia UV_{vis} y la pureza se confirma mediante % de área de HPLC. La HPLC se hace sobre una columna Inertsil® ODS-2 de fase inversa, GL Sciences Inc. Se realiza elución de gradiente binario como sigue: Fase móvil 'A' es 0.2% de bromuro de tetra-butil amonio en agua, fase móvil 'B' es 100% de MeOH (grado HPLC) inicialmente A: B se mantiene a 80: 20, y mediante gradiente de etapa, la 25 fase móvil 'B' se incrementa a 100% en 30 minutos.

18 g de 94% (medido a una longitud de onda de 254 nm) de compuesto mono-azo puro con fórmula molecular $C_{16}H_{13}N_3O_3S$ se aísla en 56% de rendimiento.

b) Preparación de tinte bis-azo

30 En una mezcla de 20 ml de agua y 0.3 g (7.6 mmol) de NaOH sólido, se disuelven 2.5 g (7.6 mmol) del compuesto mono-azo preparado en Ejemplo 1a). A esta solución agitada, se agrega una solución de 0.52 g (7.6 mmol) de NaNO₂ sólido en 2 ml de agua. La mezcla de reacción se enfría a 5°C y se agrega en forma de gotas 5 ml de HCl acuoso al 50% durante 15 min. La temperatura de reacción se mantiene a 2-7°C durante 90 min. Un exceso de ácido nitroso se descompone al agregar 10% de ácido sulfámico en solución acuosa (1.5 ml) y agitación se continúa

durante 30 min. La suspensión de sal de diazonio se agrega a 10° C a una solución de 1.69 g (7.6 mmol) de ácido 8-amino-1-naftaleno 2-sulfónico (ácido 1.7-Cleve) en 20 ml de agua y 0.3 g de (7.6 mmol) NaOH sólido, por lo cual el pH se mantiene entre 8 a 9 mediante adición de 10% de solución de NaOH acuosa. Después de agitación a 10° C durante 3 horas, se calienta a 70° C durante 1 h. Se monitoriza la terminación de la reacción mediante TLC de fase inversa (RP-18 F $_{254}$ S, Merck) utilizando mezcla 1:1 de agua y MeOH como fase móvil (material de partida R_f 0.8; producto R_f 0.6). A la mezcla de reacción, se agrega 7 g (10% p/v) de NaCl. La mezcla de reacción se agita durante 8 horas a temperatura ambiente. El sólido precipitado se aísla mediante filtración y se trata adicionalmente con 25 ml de una mezcla 1:1 de MeOH/agua. El sólido obtenido después de filtración se seca en un horno de calentamiento a $55-60^{\circ}$ C. Se caracteriza por espectroscopia UV_{vis} (λ_{max} 526 nm, H_2O). La pureza (92.6% a 254 nm) se confirma por el % de área de HPLC. El tinte bis-azo negro se aísla en 57% de rendimiento.

Ejemplo 3

10

a) Preparación del derivado mono-azo ácido 8-amino-5-(3-sulfo-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico:

De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, se acoplan 17.3 g (0.1 mol) de ácido anilina-3-sulfónico y 22.3 g (0.1 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-2-sulfónico para produicr ácido 8-amino-5-(3-sulfo-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico con fórmula molecular C₁₆H₁₃N₃O₆S₂. Se caracteriza por espectroscopia visible UV y se determina la pureza (91% a 254 nm) mediante % de área de HPLC. El rendimiento aislado de tinte de color negro es 60%

b) Preparación de tinte Bis-azo: De acuerdo con el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2

17.4 g (0.04 mol) de ácido 8-amino-5-(3-sulfo-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico y 8.4 g (0.04 mol) de ácido 8-aminonaftaleno-1-sulfónico (ácido Peri) se hacen reaccionar y se somenten a tratamiento final.

 $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 563 nm, la pureza es 91% a 254 nm determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado de tinte de color negro 52%.

Ejemplo 4

20

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, 3.1 g (0.0076 mol) de ácido 8-amino-5-(3-sulfofenilazo)-naftaleno- 2-sulfónico y 1.7 g (0.0076 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-2-sulfónico (ácido 1.7-Cleve) se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final. $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 535 nm, pureza (85% 254 nm) determinada por % de área de HPLC.

Ejemplo 5

De acuerdo con el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, se acoplan 3.1 g (0.0076 mol) de ácido 8-amino-5-(3-sulfofenilazo)- naftaleno-2-sulfónico y 1.7 g (0.0076 mol) de ácido 5-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido Laurent) y se someten a tratamiento final para obtener tinte bis-azo como sólido de color negro verdoso.

UV_{vis}(H₂O) λ_{max}: 536 nm, pureza (95% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 10%.

Ejemplo 6

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, se hacen reaccionar 3.1 g (0.0076 mol) de ácido 8-amino-5-(3-sulfofenilazo)-naftaleno- 2-sulfónico y 2.3 g (0.0076 mol) de ácido 8-fenil-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido N-fenil Peri). El producto crudo se trata con 30 ml de solución de 20% de metanol y acetona para eliminar impurezas. El tinte bis-azo se obtiene en forma pura.

 $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 576 nm, pureza (89% 254 nm) determinada por % de área de HPLC. El rendimiento aislado de tinte de color negro es 44%.

15 **Ejemplo 7**

20

a) Preparación de derivado de mono-azo ácido 8-amino-(5-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico:

Se tratan 9.5 g (0.1 mol) de anilina y 22.3 g (0.1 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-2-sulfónico de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2. Se caracteriza por espectroscopia visible UV; la pureza (95.1% 254 nm) se determina mediante % de área de HPLC. El rendimiento aislado de tinte de color marrón oscuro es 84%.

b) Preparación de tinte Bis-azo:

De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, 10 g (0.3 mol) de ácido 8-amino-(5-fenilazo)-naftaleno-2-

sulfónico y 6.8 g (0.3 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido Peri) se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final.

 $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 554 nm, pureza (91% 254 nm) determinada por % de área de HPLC. El rendimiento aislado de tinte de color negro es 29%.

5 Ejemplo 8

Se tratan 2.5 g (0.0076 mol) de ácido 8-amino-(5-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico y 1.7 g (0.0076 mol) de ácido 8-aminonaftaleno- 2-sulfónico (ácido 1.7-Cleve), se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final de acuerdo con el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2. $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 526 nm, pureza (94% 254 nm) determinada por % de área de HPLC. El rendimiento aislado de tinte de color negro es 5%.

Ejemplo 9

10

15

20

$$SO_3H$$
 SO_3H
 SO_3H
 SO_3H
 SO_3H
 SO_3H
 SO_3H

a) Preparación de mono-azo ácido 2-(4-amino-6-sulfo-naftaleno-1-ilazo)-benceno-1,4-disulfónico:

De acuerdo con el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 10 g (0.039 mol) de ácido anilina-2,5-disulfónico y 8.9 g (0.039 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-2-sulfónico se hacen reaccionar. El intermedio mono-azo se caracteriza por espectroscopia UV_{vis}, la pureza (91%) se determina mediante % de área de HPLC. El rendimiento aislado de tinte de color negro es 47%

b) Preparación de tinte Bis-azo:

De acuerdo con el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, se hacen reaccionar 3.5 g (0.0072 mol) del compuesto mono-azo preparado en a) y 2.16 g (0.0072 mol) de ácido 8-fenilamino-naftaleno-1-sulfónico (ácido N-fenil Peri). Después de terminación la mezcla de reacción se calienta a 70°C durante 1 h y se reduce la temperatura a 50°C antes de agregar 20% p/v de sal. Se enfría a temperatura ambiente y se filtra el precipitado sólido. El tinte bis-azo crudo se trata con mezcla 1:1 de MeOH y acetona para eliminar impurezas. El tinte bis-azo se obtiene en forma pura.

25 UV_{vis}(H₂O) λ_{max}: 587 nm, pureza (82% 254 nm) determinada por % de área de HPLC. El rendimiento aislado de tinte de color negro es 30%.

Ejemplo 10

a) Preparación de derivado mono-azo ácido 8-amino-5-(4-sulfo-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico:

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 19.5 g (0.1 mol) de sal de sodio de ácido anilina-4sulfónico y 22.3 g (0.1 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-2-sulfónico se tratan y se someten a tratamiento final. Se caracteriza por espectroscopia UV_{vis} y la pureza (92% 254 nm) se determina mediante % de área de HPLC. El rendimiento aislado de tinte de color negro es 60%.

b) Preparación de tinte Bis-azo:

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 4.07 g (0.01 mol) de ácido 8-amino-5-(4-sulfo-fenilazo)naftaleno-2-sulfónico y 3.0 g (0.01 mol) de ácido 8-fenil-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido N-fenil Peri) se tratan y se
someten a tratamiento final. UV_{vis}(H₂O) λ_{max}: 581 nm, pureza (91% 254 nm) determinada por % de área de HPLC,
rendimiento aislado 28%.

Ejemplo 11

15 a) Preparación de derivado mono-azo ácido 4-(4-amino-naftaleno-1-ilazo) bencenosulfónico:

De acuerdo con el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 19.5 g (0.1 mol) de ácido anilina-4-sulfónico sal de sodio y 14.3 g (0.1 mol) de 1-aminonaftaleno se tratan y se someten a tratamiento final. Se caracteriza por espectroscopia visible UV y la pureza (92% 254 nm) se determina mediante % de área de HPLC. El rendimiento aislado del tinte de color rojo oscuro es 50%.

20 b) Preparación de tinte Bis-azo:

De acuerdo con el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 3.27 g (0.01 mol) de ácido 4-(4-amino-naftaleno-1-ilazo) bencenosulfónico y 3.0 g (0.01 mol) de ácido 8-fenil-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido N-fenil Peri) se tratan y se someten a tratamiento final.

 $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 569 nm, pureza (97% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 15%, sólido de color negro.

Ejemplo 12

25

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 4.07 g (0.01 mol) de ácido 8-amino-5-(4-sulfo-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico preparado en el Ejemplo 13 y 2.23 g (0.01 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido Peri) se tratan y se someten a tratamiento final.

 $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 566 nm, pureza (95% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 15%, sólido negro.

Ejemplo 13

5

10

15

20

De acuerdo con el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, se hacen reaccionar 4.07 g (0.01 mol) de ácido 8-amino-5-(3-sulfofenilazo)- naftaleno-2-sulfónico y 2.2 g (0.01 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-3-sulfónico (ácido de 1,6-Cleve). Después de terminación la reacción la mezcla de reacción se calienta a 70°C durante 1 h y se reduce la temperatura a 50°C antes de agregar 20% p/v de cloruro de sodio. Un sólido se precipita después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se filtra. El producto crudo se trata con mezcla 1:1 de metanol y agua para eliminar impurezas. El tinte bis-azo se obtiene en forma pura como un sólido negro.

 $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 532 nm, pureza (88% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 27%, sólido negro.

Ejemplo 14

De acuerdo con la literatura mencionada en el Ejemplo 1, 3.27 g (0.01 mol) de ácido 4-(4-amino-naftaleno-1-ilazo) bencenosulfónico y 2.23 g (0.01 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido Peri) se tratan, se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final.

 $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 560 nm, pureza (98% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 20%, sólido negro.

Ejemplo 15

25 Siguiendo el procedimiento descrito procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 3.27 g (0.01 mol) deácido 4-(4-aminonaftaleno- 1-ilazo)bencenosulfónico (descrito en el Ejemplo 14) y 2.23 g (0.01 mol) de ácido 8-aminonaftaleno-2- sulfónico (ácido 1.7-Cleve) se tratan, se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final.

 $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 532 nm, pureza (90% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 25%, sólido negro.

Ejemplo 16

$$\begin{array}{c|c} & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ &$$

De acuerdo con literatura [A. Ono, K. Watanabe, S. Yamate, Jpn. Kokai Tokyo Koho (2001)], se hacen reaccionar 2.5 g (0.005 mol) de ácido 2-(4-amino-6-sulfo-naftaleno-1-ilazo)-benceno-1,4-disulfónico y 1.11 g (0.005 mol) de ácido 8-amino-naftaleno- 1-sulfónico (ácido Peri). El tinte crudo se lava con mezcla 1:1 de metanol y acetona para eliminar impurezas.

 $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 556 nm, pureza (75% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 14%, sólido negro.

Ejemplo 17

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 4.07 g (0.01 mol) de ácido 5-amino-8-(3-sulfo-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico y 2.23 g (0.01 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido Peri) se tratan, se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final. $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 561 nm, pureza (92% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 23%, sólido negro.

15 **Ejemplo 18**

De acuerdo con el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 2.5 g (0.0076 mol) de ácido 8-amino-5-(fenilazo)-naftaleno- 2-sulfónico y 1.7 g (0.0076 mol) de ácido 5-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido Laurent) se tratan, se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final. $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 531 nm, pureza (92% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 26%, sólido de color negro verdoso.

20

5

Ejemplo 19

$$HO_3S$$
 $N \ge N$
 HO_3S
 $N = N$
 $N = N$
 $N = N$
 $N = N$

De acuerdo con el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 2.5 g (0.0076 mol) de ácido 3-(4-amino-naftaleno-1-ilazo)-bencenosulfónico y 1.7 g (0.0076 mol) de ácido 5-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido Laurent) se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final.

 $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 527 nm, pureza (91% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 20%, sólido negro.

Ejemplo 20

5

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & &$$

- a) Preparación de ácido 5-amino-8-(3-sulfo-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico: Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2a, 8.65 g (0.05 mol) de ácido anilina-3-sulfónico y 14.3 g (0.1 mol) de ácido 5-amino-naftaleno- 2-sulfónico se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final. El producto se caracteriza por espectroscopia visible UV. La pureza (96% 254 nm) se determina mediante % de área de HPLC. El rendimiento aislado de tinte de color verde negruzco es 98%.
- 15 b) Preparación de tinte Bis-azo:

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 2b, 4.07 g (0.01 mol) de ácido 5-amino-8-(3-sulfo-fenilazo)-naftaleno- 2-sulfónico y 3.0 g (0.01 mol) de ácido 8-fenil-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido N-fenil Peri) se tratan, se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final.

 $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 577 nm, pureza (99% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 26%, sólido negro.

Ejemplo 21

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & &$$

El tinte bis-azo se prepara de acuerdo con procedimientos conocidos (es decir S. Batchelor, J. Bird, WO2009087032].

 $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 577 nm, pureza (98.8% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 26%, sólido negro.

5 Ejemplo 22

$$HO_3S$$
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 4.07 g (0.01 mol) de ácido 5-amino-8-(3-sulfo-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico y 2.23 g (0.01 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-2-sulfónico (ácido 1.7-Cleve) se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final. $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 536 nm, pureza (94% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 78%, sólido negro.

Ejemplo 23

10

15

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 4.07 g (0.01 mol) de ácido 5-amino-8-(3-sulfo-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico y 2.23 g (0.01 mol) de ácido 5-amino-naftaleno-2-sulfónico (ácido 1.6-Cleve) se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final. $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 536 nm, pureza (89% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 7%, sólido negro.

Ejemplo 24

$$\begin{array}{c|c} & \text{HO}_3\text{S} \\ & \text{HO}_3\text{S} \\ & \text{N} \\ & \text{N}$$

- a) Preparación de derivado mono-azo ácido 5-amino-8-(4-sulfo-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico:
- Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2a, 8.65 g (0.05 mol) de ácido anilina-4-sulfónico y 11.2 g (0.05 mmol) de ácido 5-amino-naftaleno-2-sulfónico se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final. Se caracteriza por espectroscopia UV_{vis} y la pureza (97% 254 nm) se determina mediante % de área de HPLC. El rendimiento aislado del tinte de color verde oscuro es 85%.
 - b) Preparación de tinte Bis-azo:
- Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 2b, 4.07 g (0.01 mol) de derivado mono-azo ácido 5-amino-8-(4-sulfo-fenilazo)-naftaleno-2-sulfónico y 2.23 g (0.01 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido Peri) se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final. $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 566 nm, pureza (98% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 17%, sólido negro.

Ejemplo 25

De acuerdo con el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 4.07 g (0.01 mol) de ácido 5-amino-8-(4-sulfo-fenilazo)- naftaleno-2-sulfónico y 2.23 g (0.01 mol) de ácido 8-amino-naftaleno-2-sulfónico (ácido 1.7-Cleve) se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final. $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 536 nm, pureza (84% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 10%, sólido negro.

Ejemplo 26

5

Siguiendo el procedimiento general descrito en el Ejemplo 2, 4.07 g (0.01 mol) de ácido 5-amino-8-(4-sulfo-fenilazo)naftaleno-2-sulfónico y 3.0 g (0.01 mol) de ácido 8-fenil-amino-naftaleno-1-sulfónico (ácido N-fenil Peri) se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final. UV_{vis}(H₂O) λ_{max}: 581 nm, pureza (93% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 12%, sólido negro.

Ejemplo 27

$$HO_3S$$
 HO_3S
 HO_3S
 HO_3S
 HO_3S
 HO_3S
 HO_3S

- De acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 24, se prepara el derivado de ácido mono-azo 5-amino-8-(4-sulfofenilazo) naftaleno-2-sulfónico. 4.07 g (0.01 mol) del mono-azo y 2.23 g (0.01 mol) de ácido 5-aminonaftaleno-2-sulfónico (ácido de 1,6-Cleve) se hacen reaccionar y se someten a tratamiento final de acuerdo con el procedimiento general dado en el Ejemplo 2b.
- $UV_{vis}(H_2O)$ λ_{max} : 539 nm, pureza (86% 254 nm) determinada por % de área de HPLC, rendimiento aislado 21%, sólido negro. La estructura se confirma por ESI-LC-MS.

Peso Molecular (g/mol)	Estructura	
641 (Componente principal)	HO O O O O O O O O O O O O O O O O O O	
641	Dos someros de componente principal detectados	

Los tintes preparados se resumen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo No.	Estructura	
1	HO_3S N	
2	HO ₃ S N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	
3	SO_3H N	
4		

Ejemplo No.	Estructura	
	SO ₃ H SO ₃ H SO ₃ H NH ₂	
5	SO_3H N HO_3S N N N N N	
6	SO ₃ H	
7	SO_3H N	
8	SO ₃ H SO ₃ H SO ₃ H N-N-NH ₂	
9	SO_3H SO_3H N	

Ejemplo No.	Estructura	
10	HO ₃ S-V-N,N-V-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N	
11	HO ₃ S-\leftrightarrow N. N-\leftrightarrow N. N-\l	
12	HO_3S N	
13	HO ₃ S SO ₃ H NN NN NH ₂	
14	HO ₃ S-N _N -SO ₃ H	
15	HO ₃ S — NH ₂	
16	SO_3H SO_3H N	

Ejemplo No.	Estructura	
17	HO ₃ S N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	
18	SO ₃ H HO ₃ S N N N NH ₂	
19	HO ₃ S HO ₃ S NH ₂	
20	HO ₃ S SO ₃ H	
21	SO ₃ H SO ₃ H SO ₃ H N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	
22	HO ₃ S SO ₃ H N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	

Ejemplo No.	Estructura	
23	HO ₃ S HO ₃ S N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	
24	HO_3S HO_3S HO_3S HO_3S HO_3S HO_3S HO_3S HO_3S HO_3S	
25	HO_3S N	
26	HO3S N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	
27	HO ₃ S HO ₃ S NH ₂	

Los grupos de ácido sulfónico en las fórmulas anteriores se dan en su forma de ácido libre. Igualmente se abarcan las sales de Na y K correspondientes que también se pueden formar en los valores de pH apropiados.

B Ejemplos de aplicación

5 Experimentos de lavado

El algodón decolorado se lava durante 15 minutos a 30°C con un detergente que contiene el tinte de matizado, con o sin la adición de una mezcla de fotocatalizadores, compuesto 101 y 102, como se describió en la página 10. La cantidad de detergente aplicada es 40 g por kg de tela, la relación de tela a agua es 1 a 10.

Después de lavado, las muestras se secan bajo exposición a la luz (foco de luz de tungsteno, 200 W) durante una hora. Se hacen pruebas blanco al secanr las muestras sin exposición a la luz. Este ciclo de lavado/secado se repite

cinco veces con el fin de obtener un perfil de concentración de tinte de matizado/fotocatalizador en condiciones de lavado de ropa domestico.

Después de realizar el quinto ciclo, la cantidad relativa de tinte sobre la tela secada en la oscuridad y sobre la tela secada bajo exposición se determina a partir de mediciones de reflectancia de formación de pelusa ópticamente opaca. Al utilizar la ecuación de Kubelka-Munk (1), se determinan los valores de K/S y la concentración de tinte relativa después de irradiación. En la siguiente tabla se muestra el % de concentración de tinte después de irradiación con/sin fotocatalizador.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \tag{1}$$

Tabla 2. % de fotodegradación de tinte después de 1 ciclo de lavado/secado

5

Tinte	% de Tinte en detergente	% de fotocatalizador en detergente	% de fotodegradación en tinte
1	0.005	0.00	10
	0.005	0.04	55
2	0.02	0.00	6
	0.02	0.10	33
3	0.02	0.00	17
	0.02	0.04	56
4	0.02	0.00	22
	0.02	0.10	55
6	0.02	0.00	13
	0.02	0.04	52
7	0.02	0.00	12
	0.02	0.04	38
8	0.02	0.00	4
	0.02	0.04	16
11	0.02	0.00	6
	0.02	0.04	30
12	0.01	0.00	4
	0.01	0.03	57
13	0.04	0.00	5
	0.04	0.08	47
14	0.01	0.00	6

ES 2 620 235 T3

Tinte	% de Tinte en detergente	% de fotocatalizador en detergente	% de fotodegradación en tinte
	0.01	0.02	31
15	0.008	0.00	4
	0.008	0.04	19

Tabla 3. Fotodegradación de tinte después de 1 y 5 ciclos de lavado/secado

Tinte	% de Tinte en detergente	% de Fotocatalizador en detergente	Concentración de tinte relativa después de 1 ciclo de Lavado/secado	Concentración de tinte relativa después de 5 ciclos de Lavado/secado
1	0.01	0.00	1.00	3.51
	0.01	0.02	0.56	0.56
3	0.01	0.00	1.00	4.09
	0.01	0.01	0.12	0.97
4	0.02	0.00	1.00	4.05
	0.02	0.10	0.69	1.27
6	0.02	0.00	1.00	3.77
	0.02	0.04	0.70	1.28
11	0.02	0.00	1.00	4.17
	0.02	0.04	0.64	1.52

Los resultados indican claramente una degradación más alta de los tintes bis-azo en la presencia de fotocatalizador.

Los valores en la tabla 2 muestran que la concentración de tinte permanece baja cuando el fotocatalizador está presente sobre el sustrato que previene la acumulación.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de matizado para telas o fibras textiles cuyo proceso comprende aplicar un fotocatalizador que es una ftalocianina soluble en agua de Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) o Hf(VI) y un tinte bis-azo de la fórmula (I) a la tela o fibra en un proceso de lavado

$$\begin{bmatrix} CI \end{bmatrix}_{C} \xrightarrow{4} \xrightarrow{3} \begin{bmatrix} SO_{3}X \\ 5 \end{bmatrix}_{D}$$

$$\begin{bmatrix} XO_{3}S \end{bmatrix}_{8} \xrightarrow{5} \begin{bmatrix} N & N & N \\ N & N \end{bmatrix}_{R} \xrightarrow{10} \begin{bmatrix} N & N & N \\ N & N \end{bmatrix}_{R}$$

$$\begin{bmatrix} XO_{3}S \end{bmatrix}_{8} \xrightarrow{5} \begin{bmatrix} N & N & N \\ N & N \end{bmatrix}_{R} \xrightarrow{10} \begin{bmatrix} N & N & N \\ N & N \end{bmatrix}_{R}$$

5

en la que a es 0, 1 o 2;

b es 0 o 1;

c es 0 o 1;

d es 0 o 1;

10 X es H, Na o K; y

R en un grupo

en el que las flechas indican los puntos de adhesión.

2. Un proceso de matizado de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el tinte bis-azo se selecciona del grupo que consiste de

$$HO_3S$$
 N_1
 N_2
 N_3
 N_4
 N_4
 N_4
 N_4
 N_4
 N_4
 N_5
 N_4
 $N_$

У

5 3. Un proceso de matizado de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el fotocatalizador es una ftalocianina soluble en agua de la fórmula (X)

$$Me_{q}PC_{Q_{2}}$$
, (X)

en la que

PC es el sistema de anillo de ftalocianina;

10 Me es Zn; Fe(II); Ca; Mg; Na; K; Al-Z₁; Si(IV); P(V); Ti(IV); Ge(IV); Cr(VI); Ga(III); Zr(IV); In(III); Sn(IV) o Hf(VI);

Z₁ es el ión haluro; sulfato; nitrato; carboxilato o alcanoato; o hidroxi;

q es 0; 1 o 2;

r es 1 a 8;

Q₂ es hidroxi; alquilo C₁-C₂₂; alquilo C₃-C₂₂ ramificado; alquenilo C₂-C₂₂; alquenilo C₃-C₂₂ ramificado y mezclas de los mismos; alcoxi C₁-C₂₂; un radical sulfo o carboxi; un radical de la fórmula

$$SO_2-N < R_{13} \atop R_{14}$$
; $-(T_1)_d-(CH_2) = N - R_{14} \atop R_{17} \atop R_{17}$; $-CH_2-Y_2 \longrightarrow R_{12} \atop R_{12}$;

$$R_{12}$$
 :

 $-SO_2(CH_2)_v-OSO_3M; -SO_2(CH_2)_v-SO_3M;$

$$-SO_{2}-N-(CH_{2})_{v}\cdot OSO_{3}M \qquad ; \qquad -SO_{2}-X_{4}-(CH_{2})_{v}-N \\ R_{14} \qquad -CH_{2}-Y_{2}-(CH_{2})_{v}-N \\ R_{14} \qquad ; \qquad -CH_{2}-Y_{2}-(CH_{2})_{v}-N \\ R_{14} \qquad -CH_{2}-Y_{2}-(CH_{2})_{v}-N \\ R_{14} \qquad -CH_{2}-Y_{2}-(CH_{2})_{v}-N \\ R_{14} \qquad -CH_{2}-Y_{2}-(CH_{2})_{v}-N \\ R_{15} \qquad -$$

un radical alcoxi ramificado de la fórmula

$$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}_2\text{-}(\text{O})_{\text{a}}(\text{CH}_2)_{\text{b}}\text{-}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{\text{c}}\text{-B}_2 \\ -\text{O}-\text{CH} \\ \text{CH}_2\text{-}(\text{O})_{\text{a}}(\text{CH}_2)_{\text{b}}\text{-}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{\text{c}}\text{-B}_2 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}-(\text{O})_{\text{a}}(\text{CH}_2)_{\text{b}}\text{-}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{\text{c}}\text{-B}_2 \\ \text{CH}_2\text{-}(\text{O})_{\text{a}}(\text{CH}_2)_{\text{b}}\text{-}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{\text{c}}\text{-B}_2 \\ \end{array}$$

una unidad alquiloetilenooxi de la fórmula -(Ti)d-(CH2)b(OCH2CH2)a-B3 o un éster de la fórmula COOR18 en el que

B₂ es hidrógeno; hidroxi; alquilo C_1 - C_{30} ; alcoxi C_1 - C_{30} ; - CO_2 H; - CH_2COOH ; - SO_3 - M_1 ; - OSO_3 - M_1 ; - OSO_3 - M_1 ; - OPO_3 ²- M_1 ; y mezclas de los mismos;

B₃ es hidrógeno; hidroxi; -COOH; -SO₃-M₁; -OSO₃-M₁ o alcoxi C₁-C₆;

M₁ es un catión soluble en agua;

T₁ es -O-; o -NH-;

15 X₁ y X₄ independientemente uno del otro son -O-; -NH- o -N-alquilo C₁-C₅;

 R_{11} y R_{12} independientemente uno del otro son hidrógeno; un grupo sulfo y sales de los mismos; un grupo carboxi y sales de los mismos o un grupo hidroxi; por lo menos uno de los radicales R_{11} y R_{12} es un grupo sulfo o carboxi o sales de los mismos,

Y₂ es -O-; -S-; -NH- o -N-alquilo C₁-C₅;

5

 R_{13} y R_{14} independientemente uno del otro son hidrógeno; alquilo C_1 - C_6 ; hidroxi-alquilo C_1 - C_6 ; ciano-alquilo C_1 - C_6 ; sulfo-alquilo C_1 - C_6 ; carboxi o halógeno-alquilo C_1 - C_6 ; fenilo no sustituido o fenilo sustituido por halógeno, alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 ; sulfo o carboxi o R_{13} y R_{14} junto con el átomo de nitrógeno al cual se unen forman un anillo heterocíclico de 5 o 6 miembros saturado que adicionalmente también puede contener un átomo de nitrógeno u oxígeno como un miembro del anillo;

R₁₅ y R₁₆ independientemente uno del otro son radicales alquilo C₁-C₆ o aril-alquilo C₁-C₆;

 R_{17} es hidrógeno; alquilo C_1 - C_6 no sustituido o alquilo C_1 - C_6 sustituido por halógeno, hidroxi, ciano, fenilo, oarboxi, carb-alcoxi C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 ;

R₁₈ es alquilo C₁-C₂₂; alquilo C₃-C₂₂ ramificado; alquenilo C₁-C₂₂ o alquenilo C₃-C₂₂ ramificado; glicol C₃-C₂₂; alcoxi C₁-C₂₂; alcoxi C₃-C₂₂ ramificado; y mezclas de los mismos;

M es hidrógeno; o un ión de metal alcalino o ión de amonio,

Z₂- es un ión de cloro; bromo; alquilosulfato o aralquilosulfato;

a es 0 o 1;

b es desde 0 hasta 6;

15 c es desde 0 hasta 100;

d es 0; o 1;

e es desde 0 hasta 22;

v es un entero desde 2 hasta 12;

w es 0 o 1; y

- y en el que el sistema de anillo de ftalocianina también puede comprender grupos de solubilización adicionales.
 - 4. Un proceso de matizado de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, en el que el fotocatalizador es una ftalocianina soluble en agua de las fórmulas

o una mezcla de los mismos, en la que el grado de sulfonación es 2-4 y

- Z₁ es un ión haluro, sulfato, nitrato, carboxilato, o alcanoato o hidroxi.
- 5. Un proceso de matizado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se comprende por lo menos un agente de blanqueamiento fluorescente.
 - 6. Una composición que comprende
 - a) Un tinte bis-azo de la fórmula (I)

$$\begin{bmatrix} CI \end{bmatrix}_{C} = \begin{bmatrix} CI \end{bmatrix}_{C} = \begin{bmatrix} SO_{3}X \\ SO_{3}X \end{bmatrix}_{b}$$

$$\begin{bmatrix} XO_{3}S \end{bmatrix}_{5} = \begin{bmatrix} N & N & N & N \\ SO_{3}X \end{bmatrix}_{0} = \begin{bmatrix} N & N & N \\ SO_{$$

en la que

10 a es 0, 1 o 2;

b es 0 o 1;

c es 0 o 1;

d es 0 o 1;

X es H, Na o K; y

15 R es un grupo

У

5

en el que las flechas indican los puntos de adhesión, y

- b) una ftalocianina soluble en agua de Zn, Fe(II), Ca, Mg, Na, K, Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) o Hf(VI).
 - 7. Una formulación granular que comprende
 - a) Desde 2 hasta 75% en peso de una composición como se define en la reivindicación 6, con base en el peso total del granulado,
 - b) Desde 10 hasta 95% en peso de por lo menos un aditivo adicional, con base en el peso total del granulado, y
- 10 c) Desde 0 hasta 15% en peso agua, con base en el peso total del granulado.
 - 8. Una formulación líquida que comprende una composición de acuerdo con la reivindicación 6.
 - 9. Una formulación de detergente que comprende
 - I) Desde 5 hasta 70% en peso A) de por lo menos un surfactante aniónico o B) por lo menos un surfactante no iónico, con base en el peso total de la formulación de agente de lavado,
- 15 II) Desde 5 hasta 60% en peso C) de por lo menos una sustancia coadyuvante, con base en el peso total de la formulación de agente de lavado,
 - III) Desde 0 hasta 30% en peso D) de por lo menos un peróxido y, opcionalmente, por lo menos un activador, con base en el peso total de la formulación de agente de lavado, y
 - IV) Desde 0.001 hasta 1% en peso E) de por lo menos un granulado que contiene
- 20 a) Desde 2 hasta 75% en peso de una composición como se define en la reivindicación 6, con base en el peso total del granulado,
 - b) Desde 10 hasta 95% en peso de por lo menos un aditivo adicional, con base en el peso total del granulado, y
 - c) Desde 0 hasta 15% en peso agua, con base en el peso total del granulado,
 - V) Desde 0 hasta 60% en peso F) de por lo menos un aditivo adicional, y
- VI) Desde 0 hasta 5% en peso G) de agua.
 - 10. Una formulación de detergente sólida o líquida en la que la composición como se define en la reivindicación 6 se distribuye de forma homogénea.