

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 983**

51 Int. Cl.:

C11D 3/16 (2006.01)

C11D 3/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2014 PCT/EP2014/078642**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15113709**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014 E 14821159 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 3099774**

54 Título: **Uso de compuestos etoxilados orto-sustituídos de Al o Zn-ftalocianina como agentes fotoblanqueantes en detergentes de lavandería**

30 Prioridad:

31.01.2014 EP 14153406

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

29.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BACHMANN, FRANK;
SCHLINGLOFF, GUNTHER;
HUBNER, PETER y
WOHLMUTH, CATHARINA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 669 983 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

Uso de compuestos etoxilados orto-sustituídos de Al o Zn-ftalocianina como agentes fotoblanqueantes en detergentes de lavandería.

5 La presente invención se refiere al uso de compuestos etoxilados orto-sustituídos de Al o Zn-ftalocianina como agentes fotoblanqueantes para la eliminación de suciedad y manchas en materiales textiles, particularmente en detergentes de lavandería. Un aspecto adicional de la invención es un proceso para eliminar suciedad y manchas de materiales textiles usando los compuestos de Al o Zn-ftalocianina, particularmente en un proceso de lavado y exposición del material textil lavado a radiación actínica. Otros aspectos son formulaciones de detergente y gránulos que contienen compuestos etoxilados orto-sustituídos de Al o Zn-ftalocianina y nuevos compuestos etoxilados orto-sustituídos de Zn-ftalocianina como tal.

Es bien sabido que ciertos compuestos de ftalocianina, naftocianina y metalocianina solubles en agua se pueden usar como agentes fotoblanqueantes. Esto se describe, por ejemplo, en el documento WO 98/32826, en el que se resume un sumario de documentos de patente y otras referencias para el uso como fotoblanqueantes, su síntesis y formulación en las páginas 3 a 4.

15 Las ftalocianinas y naftalocianinas o sus complejos metálicos pueden formar "oxígeno singlete", una especie oxidativa capaz de reaccionar con manchas para blanquearlas a un estado incoloro y por lo general solubles en agua.

Hay muchos ejemplos de fotoblanqueantes de ftalocianina y naftalocianina, los más comunes son las ftalocianinas de zinc y aluminio. En la bibliografía, el término "fotosensibilizador" a menudo se usa en lugar de "fotoactivador", ambos términos pueden usarse como sinónimos para el agente fotoblanqueante que se usa a lo largo de esta memoria descriptiva.

25 Un problema importante asociado con los fotoblanqueantes de ftalocianina de la técnica anterior es el hecho de que estas moléculas son materiales altamente coloreados, que tienen una banda de absorción en el intervalo de 600 a 700 nm. Cuando se usan en telas blancas, los compuestos solo se pueden usar a concentraciones muy bajas que limitan su eficacia blanqueante. Además, pueden acumularse después de varios ciclos de lavado y provocar una decoloración indeseada del tejido.

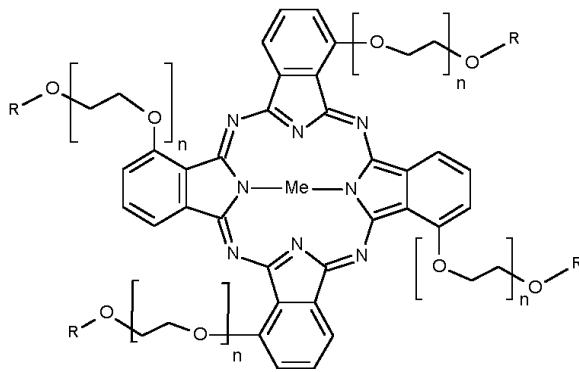
30 Un objeto de la presente invención ha sido proporcionar fotoblanqueantes de ftalocianina, que se pueden usar fácilmente para el blanqueo de tejidos blancos sin conferir color después de varios ciclos de lavado/blanqueo en el tejido. Los fotoblanqueantes de ftalocianina deben ser solubles en agua hasta tal punto que puedan usarse en soluciones de lavado y detergentes. También deben ser útiles en detergentes líquidos. Su sustentividad debe ser ajustable para el algodón y también para tejidos sintéticos, así como mezclas de los mismos.

35 En los procesos de lavandería doméstica es deseable lograr una alta absorción de los fotoblanqueantes. Sin embargo, las moléculas de fotoblanqueante no deben agotarse en (micro)puntos localizados. La concentración debe distribuirse por igual sobre el tejido. Esta característica a menudo se llama propiedad de nivelación. Una buena propiedad de nivelación significa que no hay ninguna o casi ninguna diferencia espectroscópica entre una mancha y el entorno/fondo. El grado de la nivelación depende no solo de la forma de pretratamiento sino también de la formulación del detergente, las condiciones de lavado, los niveles de concentración, la afinidad/sustantividad y el tipo de fotoblanqueante de ftalocianina. Una buena propiedad de nivelación es un requisito previo para evitar suciedad o manchas en tejidos que de lo contrario podrían ser causadas por ingredientes coloreados, tales como agentes fotoblanqueantes.

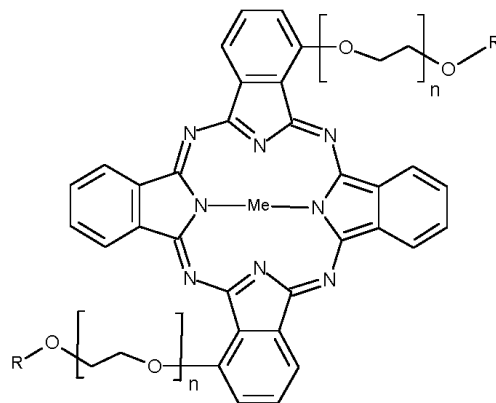
Muy comúnmente, los detergentes líquidos se aplican directamente sobre el tejido por el consumidor sin dilución previa. Debido a este hábito del consumidor, puede ocurrir una decoloración no deseada en el tejido.

Se ha comprobado que compuestos etoxilados orto-sustituídos de Zn-ftalocianina específicos resuelven los problemas mencionados anteriormente y aún muestran una alta actividad como agentes fotoblanqueantes.

45 Un aspecto de la invención es el uso de un compuesto orto-sustituído de fórmula Ia o Ib y sus isómeros posicionales como agentes fotoblanqueantes para la eliminación de manchas y suciedad en materiales textiles



(la)



(lb)

en las que

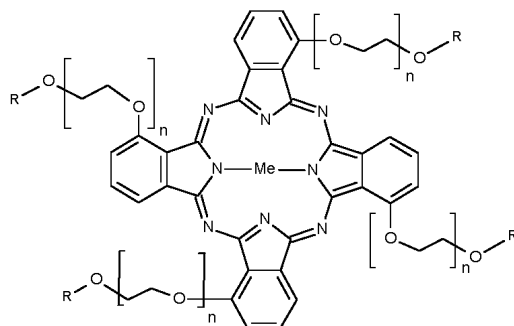
Me es Zn o Al-X,

5 X es halógeno, OH u O-CH₂-CH₂-OR,

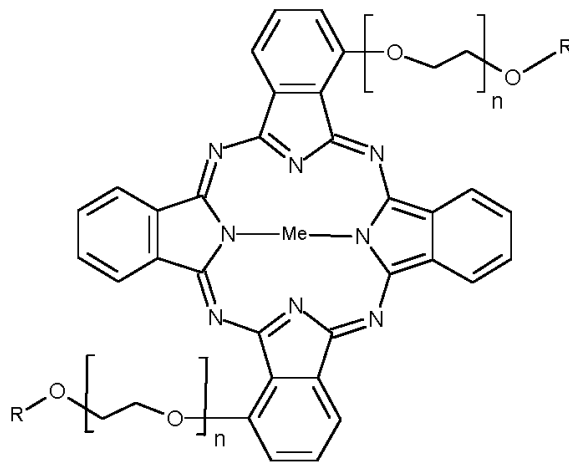
R es H o alquilo C₁-C₈, preferiblemente CH₃ y

n es un número de 1 a 80.

Los compuestos de fórmula la o lb son útiles como agentes fotoblanqueantes para la eliminación de manchas y suciedad en materiales textiles



(la)



(Ib)

en las que

Me es Zn o Al-X,

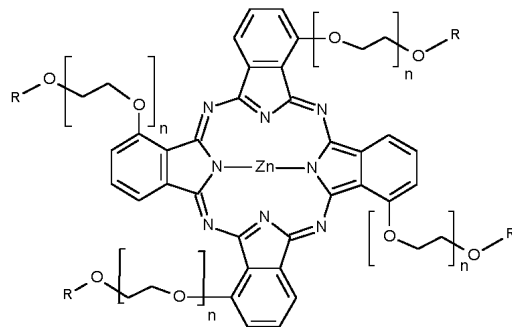
X es halógeno, OH u O-CH₂-CH₂-OR,

5 R es H o alquilo C₁-C₈, preferiblemente CH₃ y

n es un número de 1 a 80.

Preferiblemente en las fórmulas (Ia) y (Ib) Me es Zn.

En una realización específica de la invención, el agente fotoblanqueante tiene la fórmula (Ia) y R y n tienen el significado como se define anteriormente.

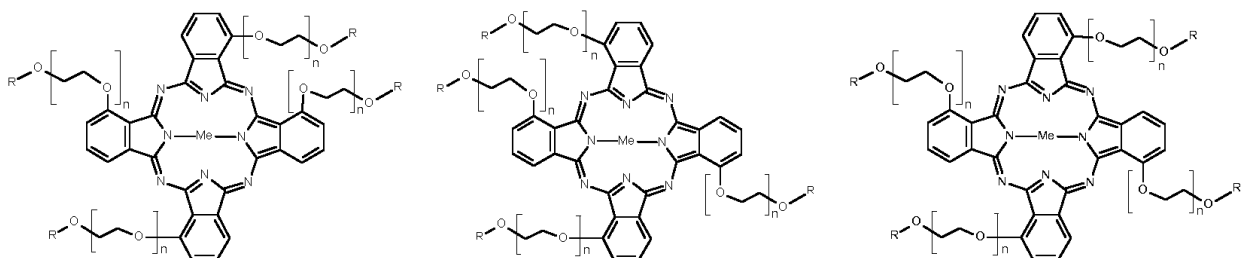


(Ia).

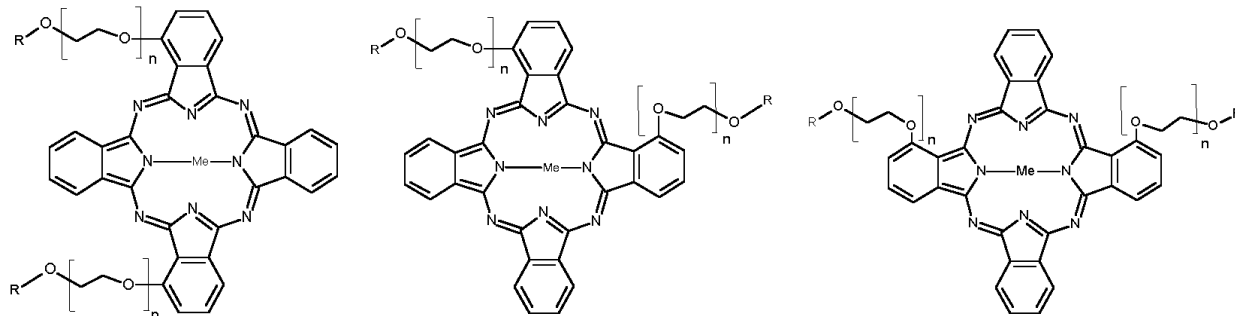
10

Los compuestos de fórmula (Ia) y (Ib) son preferiblemente Zn-ftalocianinas etoxiladas orto-sustituidas. El término orto significa que la sustitución del residuo de etoxilato en el anillo de benceno es adyacente al anillo de pirrol condensado. Existe una variedad de isómeros posicionales y mezclas de los mismos, que están englobados por las fórmulas idealizadas (Ia) y (Ib).

15 Ejemplos de dichos isómeros posicionales para los compuestos de fórmula (Ia) y (Ib) se dan a continuación.



Isómeros posicionales de (Ia)



Isómeros posicionales de (Ib)

5 En una realización específica de la invención, n es un número de 7 a 70, preferiblemente de 7 a 40 y más preferiblemente de 7 a 25.

Preferiblemente, los compuestos de fórmula (Ia) o (Ib) se usan en el contexto de un proceso acuoso de limpieza, lavado o blanqueamiento.

La síntesis de los compuestos de fórmula (Ia) o (Ib) se lleva a cabo de acuerdo con procedimientos convencionales.

10 La síntesis de ftalocianinas de zinc se describe, por ejemplo, en P. Erk y H.Hengelsberg, en The Porphyrin Handbook, vol. 19, 105 (2003), C.C. Leznoff, en Phthalocyanines (Ed: C.C. Leznoff) VCH Publishers, Nueva York, 1989, Capítulo 1, 1-54.

Las ftalocianinas de zinc solubles en agua se describen, por ejemplo, en los documentos DE2613936A, DE2813198 y EP81462.

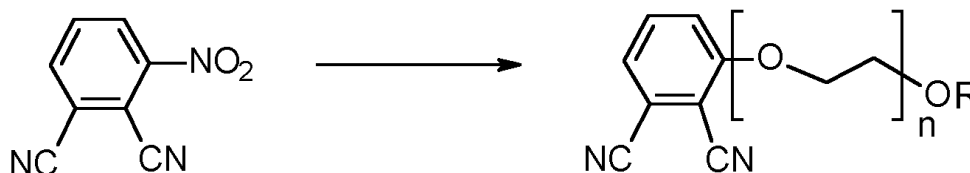
15 Ahsen et al., también mencionan la existencia de isómeros posicionales (véase la estructura 2 en la página 4068 del artículo citado).

Las ftalocianinas de aluminio solubles en agua y su preparación se describen en los documentos EP26744, EP35470 o por Kobayoshi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 72, 1263 (1999), Ahsen et al. Dalton Trans. 40 (2011), 4067 y Yang et al. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 207 (2009), 58.

20 La síntesis de ftalocianinas de zinc o-etoxiladas es posible mediante la reacción de un ftalodinitrilo ortosustituido reactivo con los correspondientes éteres de etilenglicol, etilenglicolmonometiléter o derivados de polialquilenglicol (nombre comercial Pluriol®, BASF) y la posterior ciclotrimerización con sales de zinc.

A continuación se describe la síntesis de ftalocianinas de zinc o-etoxiladas.

1) Procedimiento general para la síntesis de ftalonitrilos o-etoxilados



25 Se disolvieron 6 mmol de 3-nitroftalonitrilo y 60 mmol del correspondiente derivado de etilenglicol o etilenglicol monometiléter en 20 ml de N,N-dimetilformamida (DMF) seca. Bajo agitación y atmósfera de N₂, se añaden alrededor de 30 mmol de carbonato de potasio a la solución. La solución de reacción se agita a 20 °C durante al menos 10 horas. Después, la reacción se controla por TLC (acetato de etilo/heptano 4:1). Cuando no se detecta más 3-nitroftalonitrilo, la mezcla del producto se trata. De lo contrario, se continúa con la agitación a temperatura ambiente hasta que la reacción se complete.

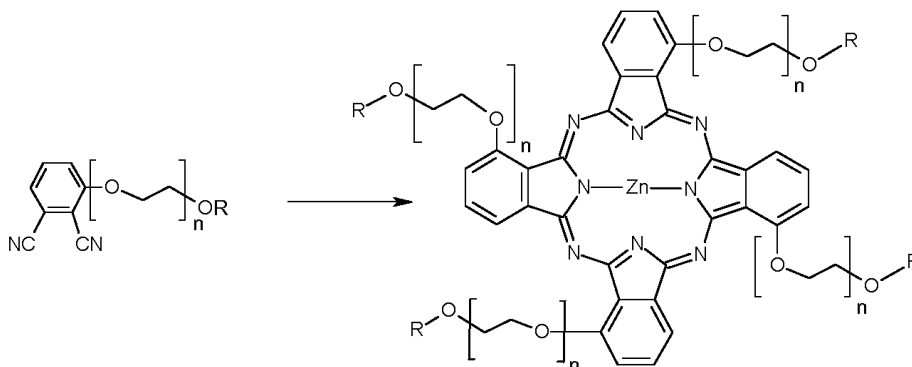
30

Tratamiento: La suspensión resultante se filtra. Se añaden 100 ml de diclorometano a la mezcla de reacción transparente. La solución orgánica obtenida se lava tres veces con 100 ml de agua. La capa orgánica se seca con sulfato de magnesio, se filtra y se evapora. El producto en bruto se seca a vacío a 35 °C durante 4 horas y se usa

directamente para la síntesis de ftalocianina.

Purificación: Si es necesario, los ftalonitrilos o-etoxilados se purifican mediante HPLC preparativa (Combiflash) con el siguiente sistema: columna de sílice RediSep con acetato de etilo, metanol y heptano como disolventes, caudal 40 ml/min. La detección UV del producto se realiza a 280 nm.

5 2) Procedimiento general para la síntesis de ftalocianinas de zinc o-etoxiladas



R = H o alquilo (preferiblemente CH₃)

10 Se suspenden 5,0 mmol del correspondiente ftalonitrilo o-etoxilado, 1,2 mmol de cloruro de zinc anhidro y 5 mmol de 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) en 20 ml de 1-pentanol. Bajo agitación y atmósfera de N₂, la suspensión se calienta a 135 °C y se mantiene a esta temperatura durante 12 horas.

Tratamiento: La solución de reacción verde se enfría a 20 °C y a continuación se vierte en un exceso de heptano (alrededor de 100 ml). Se forma una capa oleosa oscura que se decanta y se recoge con 50 ml de diclorometano. La fase orgánica se evapora a vacío para dar el producto en bruto como un sólido o aceite verde oscuro.

15 Purificación: Si es necesario, las ftalocianinas de zinc o-etoxiladas se purifican por HPLC preparativa con el mismo Combiflash como se ha descrito anteriormente. Como disolventes, se usa una mezcla de diclorometano y metanol.

Otro aspecto de la invención es una composición detergente, de limpieza, lavado o blanqueante que comprende

- I) del 1 al 50 % en peso, basado en el peso total de la composición, A) de al menos un tensioactivo aniónico y/o B) de un tensioactivo no iónico,
- II) del 0 al 70 % en peso, basado en el peso total de la composición, C) de al menos una sustancia aditiva,
- 20 III) 0-99 % en peso, basado en el peso total de la composición, D) de al menos un peróxido y/o una sustancia formadora de peróxido,
- IV) E) al menos del 0,001 % al 10 % basado en el peso total de la composición de al menos un compuesto de fórmula (Ia) o (Ib) como se define anteriormente,
- V) 0-20 % en peso, basado en el peso total de la composición, de al menos un aditivo adicional, y
- 25 VI) agua que suma el 100 % en peso, basado en el peso total de la composición.

Preferiblemente, la composición se usa para el tratamiento de un material textil.

Todo el % en peso se basa en el peso total de la composición detergente, de limpieza, lavado o blanqueamiento.

La composición detergente, de limpieza, lavado o blanqueante puede ser cualquier tipo de formulación industrial o doméstica de limpieza, lavado o blanqueamiento.

30 Las composiciones contienen preferiblemente del 0,005 al 2 % en peso de al menos un compuesto de fórmula (Ia) o (Ib), más preferiblemente del 0,01 al 1 % en peso y lo más preferiblemente del 0,05 al 1 % en peso.

Por lo tanto, en una realización específica de la presente invención, la composición detergente, de limpieza, lavado o blanqueante comprende

- I) del 1-50 % en peso, preferiblemente del 1-30 % en peso por, A) de al menos un tensioactivo aniónico y/o B) de un tensioactivo no iónico,
- 5 II) del 0-70 % en peso, preferiblemente del 0-50 % en peso, C) de al menos una sustancia aditiva,
- III) del 0-99 % en peso, preferiblemente del 0-50 % en peso, D) de al menos un peróxido y/o al menos una sustancia formadora de peróxido,
- IV) del 0,005-2 % en peso, más preferiblemente del 0,01-1 % en peso y lo más preferiblemente del 0,05-1 % en peso de E) de al menos un compuesto de fórmula (Ia) o (Ib) como se ha definido anteriormente,
- 10 V) del 0-20 % en peso de al menos un aditivo adicional, y
- VI) agua al 100 % en peso.

Cuando las composiciones de acuerdo con la invención comprenden un componente C), la cantidad del mismo es preferiblemente del 1 al 70 % en peso, especialmente del 1 al 50 % en peso. Se da preferencia especial a una cantidad del 5 al 50 % en peso y especialmente a una cantidad del 10 al 50 % en peso.

- 15 Los procesos de lavado, limpieza o blanqueamiento correspondientes habitualmente se llevan a cabo usando un licor acuoso que contiene de 0,1 a 200 mg de uno o más compuestos de fórmula (Ia) o (Ib) por litro de licor. El licor contiene preferiblemente de 1 a 50 mg de al menos un compuesto de fórmula (Ia) o (Ib) por litro de licor.

La composición de acuerdo con la invención puede ser, por ejemplo, un detergente de alto rendimiento que contiene peróxido o un aditivo blanqueante por separado, o un quitamanchas que se debe aplicar directamente. Se usa un aditivo blanqueante para eliminar manchas de color en textiles en un licor separado antes de lavar la ropa con un detergente sin blanqueante. También se puede usar un aditivo blanqueante en un licor junto con un detergente sin blanqueante.

Los quitamanchas se pueden aplicar directamente al textil en cuestión y se utilizan especialmente para el pretratamiento en caso de suciedad local intensa.

- 25 El quitamanchas se puede aplicar en forma líquida, mediante un método de pulverización o en forma de sustancia sólida, como un polvo especialmente, como un gránulo.

Los gránulos se pueden preparar, por ejemplo, preparando primero un polvo inicial mediante secado por pulverización de una suspensión acuosa que comprende todos los componentes enumerados anteriormente, excepto el componente E), y a continuación añadiendo el componente seco E) y mezclando todo junto. También es posible añadir el componente E) a una suspensión acuosa que contiene los componentes A), B), C) y D) y a continuación llevar a cabo el secado por pulverización.

También es posible comenzar con una suspensión acuosa que contiene los componentes A) y C), pero nada o solo parte del componente B). La suspensión se seca por pulverización, a continuación el componente E) se mezcla con el componente B) y se añade, y a continuación el componente D) se mezcla en estado seco. También es posible mezclar todos los componentes en estado seco.

El tensioactivo aniónico A) puede ser, por ejemplo, un tensioactivo de tipo sulfato, sulfonato o carboxilato o una mezcla de los mismos. Se da preferencia a alquilbencenosulfonatos, alquilsulfatos, alquilétersulfatos, olefin sulfonatos, sales de ácidos grasos, alquil y alqueniléterscarboxilatos o a una sal de ácido graso α -sulfónico o un éster de los mismos.

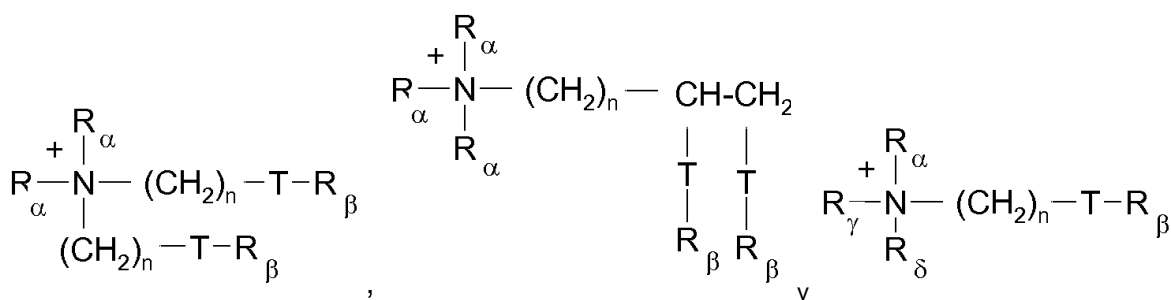
Los sulfonatos preferidos son, por ejemplo, alquilbencenosulfonatos que tienen de 10 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo, alquilsulfatos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, alquilétersulfatos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo y sales de ácidos grasos derivadas de aceite de palma o sebo y que tienen de 8 a 18 átomos de carbono en el resto alquilo. El número molar medio de unidades de óxido de etileno añadidas a los alquil éter sulfatos es de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10. El catión en los tensioactivos aniónicos es preferiblemente un catión de metal alcalino, especialmente sodio o potasio, más especialmente sodio. Los carboxilatos preferidos son sarcosinatos de metales alcalinos de fórmula $R_{19}\text{-CON}(\text{R}_{20})\text{CH}_2\text{COOM}_1$ en la que R_{19} es alquilo $\text{C}_9\text{-C}_{17}$ o alquenilo $\text{C}_9\text{-C}_{17}$, R_{20} es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y M_1 es un metal alcalino, especialmente sodio.

5 El tensioactivo no iónico B) puede ser, por ejemplo, un etoxilato de alcohol primario o secundario, especialmente un alcohol alifático C₈-C₂₀ etoxilado con un promedio de 1 a 20 moles de óxido de etileno por grupo alcohol. Se de preferencia a alcoholes alifáticos C₁₀-C₁₅ primarios y secundarios etoxilados con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por grupo alcohol. Igualmente se pueden usar tensioactivos no iónicos no etoxilados, por ejemplo alquilpoliglicósidos, monoéteres de glicerol y polihidroxiamidas (glucamida).

La cantidad total de tensioactivos aniónicos y no iónicos es preferiblemente del 5 al 50 % en peso, especialmente del 5 al 40 % en peso y más especialmente del 5 al 30 % en peso. El límite inferior de los tensioactivos a los que se proporciona una preferencia aún mayor es del 10 % en peso.

10 Además de tensioactivos aniónicos y/o no iónicos, la composición puede contener tensioactivos catiónicos. Los posibles tensioactivos catiónicos incluyen todos los compuestos tensioactivos catiónicos comunes, especialmente tensioactivos que tienen un efecto suavizante de tejidos.

Ejemplos no limitados de tensioactivos catiónicos se dan en las siguientes fórmulas:



en las que

15 cada radical R_α es independiente de los otros alquilo, alqueno o hidroalquilo C₁₋₆; cada radical R_β es independiente de los otros alquilo o alqueno C₈₋₂₈;

R_γ es R_α o (CH₂)_n-T-R_β;

R_δ es R_α o R_β o (CH₂)_n-T-R_β; T = -CH₂-, -O-CO- o -CO-O- y

n está entre 0 y 5.

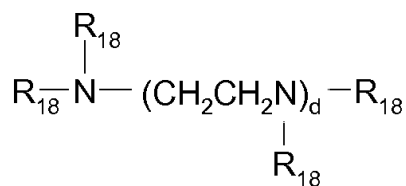
20 Los tensioactivos catiónicos preferidos presentes en la composición de acuerdo con la invención incluyen compuestos de hidroxialquil-trialquil-amonio, especialmente compuestos de alquil C₁₂₋₁₈ (hidroxietil) dimetilamonio, y especialmente se prefieren las correspondientes sales de cloruro. Las composiciones de la presente invención pueden contener entre el 0,5 % en peso y el 15 % en peso del tensioactivo catiónico, en base al peso total de la composición.

25 Como sustancia aditiva C) entran en consideración, por ejemplo, los fosfatos de metales alcalinos, especialmente los tripolifosfatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos, especialmente sus sales de sodio, silicatos, silicatos de aluminio, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgánicos, aminoalqueno (alquilenfosfonatos) y mezclas de dichos compuestos.

30 Los silicatos que son especialmente adecuados son sales de sodio de silicatos estratificados cristalinos de la fórmula NaHSi_tO_{2t+1}·pH₂O o Na₂Si_tO_{2t+1}·pH₂O en las que t es un número de 1,9 a 4 y p es un número de 0 a 20.

35 Entre los silicatos de aluminio, se de preferencia a los disponibles en el mercado con los nombres de zeolita A, B, X y HS, y también a mezclas que comprenden dos o más de dichos componentes. Se proporciona especial preferencia a la zeolita A. Entre los policarboxilatos, se de preferencia a polihidroxicarboxilatos, especialmente citratos, y acrilatos, y también a copolímeros de los mismos con anhídrido maleico. Los ácidos policarboxílicos preferidos son ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético y disuccinato de etilendiamina en forma racémica o en forma enantioméricamente pura (S, S).

40 Los fosfonatos o aminoalquilenpoli (alquilenfosfonatos) que son especialmente adecuados son sales de metales alcalinos del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, ácido nitrilotris (metilfosfónico), ácido etilendiaminotetrametilenofosfónico y ácido dietilentriaminopentametilenofosfónico, y también sus sales. También los polifosfonatos preferidos tienen la siguiente fórmula



en la que

R₁₈ es CH₂PO₃H₂ o una de sus sales solubles en agua y

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

- 5 Especialmente preferidos son los polifosfonatos en los que b es un número entero de un valor de 1.

La cantidad de peróxido o la sustancia formadora de peróxido D) es preferiblemente del 0,5 al 30 % en peso, más preferiblemente del 1 al 20 % en peso y en especial preferiblemente del 1 al 15 % en peso.

- 10 Como posible componente peróxido D) entran en consideración todos los compuestos que pueden producir peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos conocidos en la bibliografía y disponibles en el mercado que blanquean materiales textiles a temperaturas de lavado convencionales, por ejemplo entre 10 y 95 °C.

Sin embargo, preferiblemente se usan peróxidos inorgánicos, por ejemplo persulfatos, perboratos, percarbonatos y/o persilicatos.

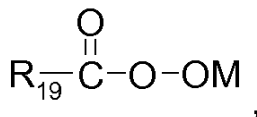
- 15 Ejemplos de peróxidos inorgánicos adecuados son tetrahidrato de perborato de sodio o monohidrato de perborado de sodio, percarbonato de sodio, compuestos de peroxiácido inorgánicos, tales como por ejemplo monopersulfato de potasio (MPS). Si se usan peroxiácidos orgánicos o inorgánicos como el compuesto de peroxígeno, la cantidad del mismo normalmente estará dentro del intervalo de aproximadamente el 2-80 % en peso, preferiblemente del 4-30 % en peso.

- 20 Los peróxidos orgánicos son, por ejemplo, mono o poliperóxidos, peróxidos de urea, una combinación de una alcohol oxidasa de C₁-C₄ y alcohol C₁-C₄ (tales como metanol oxidasa y etanol como se describe en WO95/07972), peróxidos de alquilhidroxilo, tales como hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de t-butilo.

Los peróxidos pueden estar en una variedad de formas cristalinas y tener diferentes contenidos de agua, y también pueden usarse junto con otros compuestos inorgánicos u orgánicos para mejorar su estabilidad de almacenamiento.

- 25 Todos estos compuestos de peróxido se pueden utilizar solos o junto con un precursor blanqueante de peroxiácido y/o un catalizador blanqueante orgánico que no contiene un metal de transición. En general, la composición blanqueante de la invención se puede formular de manera adecuada para que contenga del 2 al 80 % en peso, preferiblemente del 4 al 30 % en peso, del agente blanqueante peroxi.

Como oxidantes, también se pueden usar peroxoácidos. Un ejemplo es monoperácidos orgánicos de fórmula

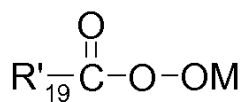


- 30 en la que

M significa hidrógeno o un catión,

R₁₉ significa alquilo C₁-C₁₈ no sustituido; alquilo C₁-C₁₈ sustituido; arilo no sustituido; arilo sustituido; -(alquilenos C₁-C₆)-arilo, en la que el grupo alquilenos y/o alquilo pueden estar sustituidos; y ftalimido alquilenos C₁-C₈, en el que el grupo ftalimido y/o alquilenos pueden estar sustituidos.

- 35 Los peroxiácidos mono orgánicos preferidos y sus sales son los de fórmula



en la que

M significa hidrógeno o un metal alcalino, y

R'₁₉ significa alquilo C₁-C₄ no sustituido; fenilo; -alquileo C₁-C₂-fenilo o ftalimido alquileo C₁-C₈.

5 Especialmente preferido es el CH₃COOOH y sus sales alcalinas.

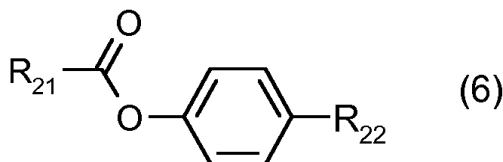
Especialmente preferido también es el ácido ε-ftalimido peroxi hexanoico y sus sales alcalinas.

También son adecuados los diperoxiácidos, por ejemplo, el ácido 1,12-diperoxidodecanodioico (DPDA), el ácido 1,9-diperoxiazelaico, el ácido diperoxibrasílico, el ácido diperoxisebásico, el ácido diperoxiisofáltico, el ácido 2-decilodiperoxibutano-1,4-diótico y el ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

10 En lugar del peroxiácido también es posible usar precursores de peroxiácidos orgánicos y H₂O₂. Dichos precursores son el carboxiácido correspondiente o el carboxi-anhídrido correspondiente o el cloruro de carbonilo correspondiente, o amidas, o ésteres, que pueden formar los peroxiácidos en la perhidrólisis. Dichas reacciones son conocidas de forma general.

15 Los precursores del blanqueante peroxiácido son conocidos y están ampliamente descritos en la bibliografía, como en las patentes británicas 836988; 864,798; 907,356; 1.003.310 y 1.519.351; la patente alemana 3.337.921; las patentes EP-A-0185522; EP-A-0174132; EP-A-0120591; y las patentes de EE. UU. n.º 1.246.339; 3.332.882; 4.128.494; 4.412.934 y 4.675.393.

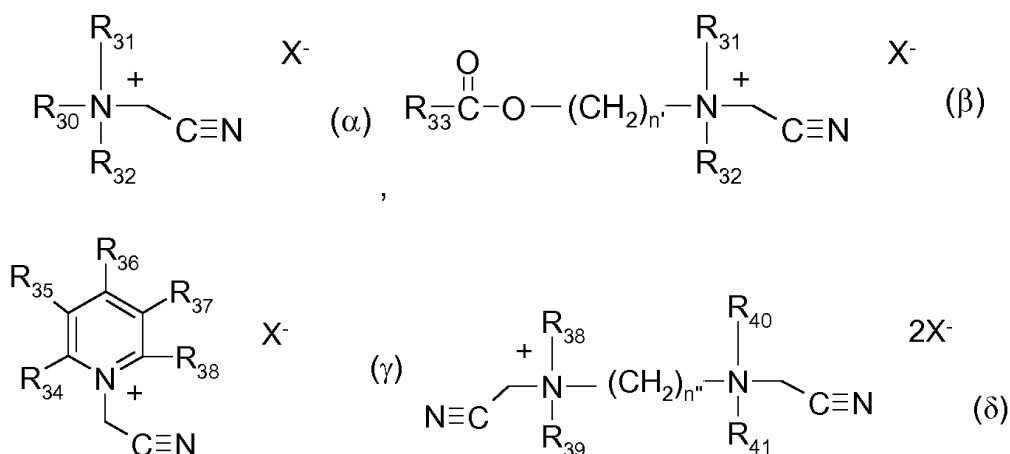
20 Los precursores de peroxiácido a menudo se denominan activadores blanqueantes. Los activadores blanqueantes adecuados incluyen los activadores blanqueantes, que portan grupos O- y/o N-acilo y/o grupos benzoilo sustituidos o no sustituidos. Se de preferencia a alquilendiaminas poliacriladas, especialmente tetraacetilendiamina (TAED); glicolurilos acilados, especialmente tetraacetilglicol urea (TAGU), N,N-diacetil-N,N-dimetilurea (DDU); 4-benzoiloxi benceno sulfonato de sodio (SBOBS); 1-metil-2-benzoiloxibenceno-4-sulfonato de sodio; 4-metil-3-benzoloxibenzoato de sodio; trimetil amonio toluiloxi-benceno sulfonato; derivados de triazina acilados, especialmente 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT); compuestos de fórmula (6):



25 en la que R₂₂ es un grupo sulfonato, un grupo ácido carboxílico o un grupo carboxilato, y en la que R₂₁ es alquilo (C₇-C₁₅) lineal 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 azúcares acilados, especialmente pentaacetilglucosa (PAG), poliacetato de sacarosa (SUPA), pentaacetil-fructosa, tetraacetilxilosa y octaacetil-lactosa, así como glucamina y gluconolactona acetiladas, opcionalmente N-alquiladas. También es posible usar las combinaciones de activadores blanqueantes convencionales conocidos de la solicitud de patente alemana DE-A-44 43 177. Los compuestos de nitrilo que forman ácidos perimínicos con peróxidos también se consideran activadores blanqueantes.

35 Otra clase útil de precursores blanqueantes peroxiácidos es la de los precursores de peroxiácido catiónico, es decir, amonio cuaternario sustituido como se describe en las patentes de EE.UU. n.º 4.751.015 y 4.397.757, en los documentos EP-A0284292 y EP-A-331.229. Ejemplos de precursores blanqueantes peroxiácidos de esta clase son: cloruro de 2-(N,N,N-trimetil amonio) etil sodio-4-sulfonfenil carbonato (SPCC), cloruro de N-octilo,N,N-dimetil-N₁₀-carbofenoxi decilamonio (ODC), 3-(N,N,N-trimetil-amonio) propil-4-sulfonfenilcarboxilato de sodio y N,N,N-trimetil-amonio-toluiloxi-benceno-sulfonato.

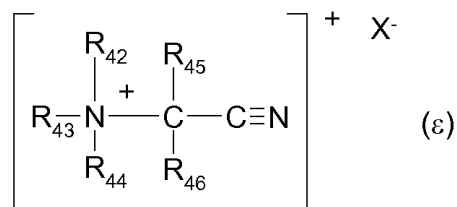
40 Se forma una clase especial adicional de precursores blanqueantes por los nitrilos catiónicos como se describe en los documentos EP-A-303.520, WO 96/40661 y en las memorias descriptivas de las patentes europeas n.º 458.396, 790244 y 464.880. Estos nitrilos catiónicos también conocidos como nitril quats tienen la fórmula



en las que

- 5 R₃₀ es un alquilo C₁-C₂₄; un alquenilo C₁-C₂₄; un alcarilo que tiene un alquilo C₁-C₂₄; un alquilo C₁-C₂₄ sustituido; un alquenilo C₁-C₂₄ sustituido; un arilo sustituido,
- R₃₁ y R₃₂ son cada uno independientemente un alquilo C₁-C₃; hidroxialquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, -(C₂H₄O)_nH, n es 1 a 6; -CH₂-CN
- R₃₃ es un alquilo C₁-C₂₀; un alquenilo C₁-C₂₀; un alquilo C₁-C₂₀ sustituido; un alquenilo C₁-C₂₀ sustituido; un alcarilo que tiene un alquilo C₁-C₂₄ y al menos otro sustituyente,
- 10 R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇ y R₃₈ son cada uno independientemente hidrógeno, un alquilo C₁-C₁₀, un alquenilo C₁-C₁₀, un alquilo C₁-C₁₀ sustituido, un alquenilo C₁-C₁₀ sustituido, carboxilo, sulfonilo o ciano
- R₃₈, R₃₉, R₄₀ y R₄₁ son cada uno independientemente un alquilo C₁-C₆,
- n' es un número entero de 1 a 3,
- 15 n'' es un número entero de 1 a 16, y
- X es un anión.

Otros nitril quats tienen la siguiente fórmula



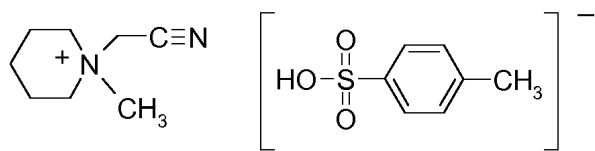
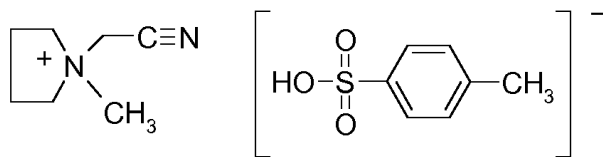
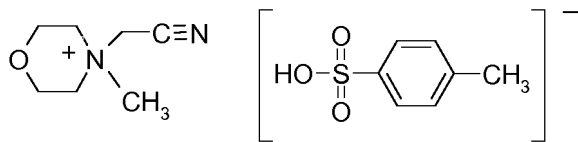
en la que

- 20 R₄₂ y R₄₃ forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo que comprende de 4 a 6 átomos de carbono, este anillo también puede estar sustituido con alquilo C₁-C₅, alcoxi C₁-C₅, alcanilo C₁-C₅, fenilo, amino, amonio, ciano, cianamino o cloro y 1 o 2 átomos de carbono de este anillo también pueden ser sustituidos por un átomo de nitrógeno, por un átomo de oxígeno, por un grupo N-R₄₇ y/o por un grupo R₄₄-N-R₄₇, en las que R₄₇ es hidrógeno, alquilo C₁-C₅, alquenilo C₂-C₅, alquinilo C₂-C₅, fenilo, aralquilo C₇-C₉, cicloalquilo C₅-C₇, alcanilo C₁-C₅, cianometilo o ciano,
- 25 R₄₄ es alquilo C₁-C₂₄, preferiblemente alquilo C₁-C₄; alquenilo C₂-C₂₄, preferiblemente alquenilo C₂-C₄, cianometilo o alcoxi C₁-C₄-alquilo C₁-C₄,

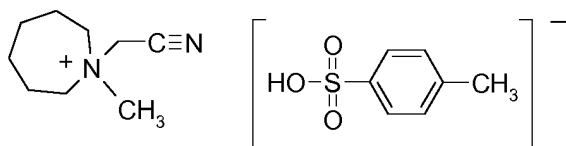
R₄₅ y R₄₆ son independientemente entre sí hidrógeno; alquilo C₁-C₄; alqueno C₁-C₄; alcoxi- C₁-C₄-alquilo C₁-C₄; fenilo o alquilfenilo C₁-C₃, preferiblemente hidrógeno, metilo o fenilo, por lo que preferiblemente el resto R₄₅ significa hidrógeno, si R₄₆ no es hidrógeno, y X⁻ es un anión.

Ejemplos adecuados de nitrilquats de fórmula (ε) son

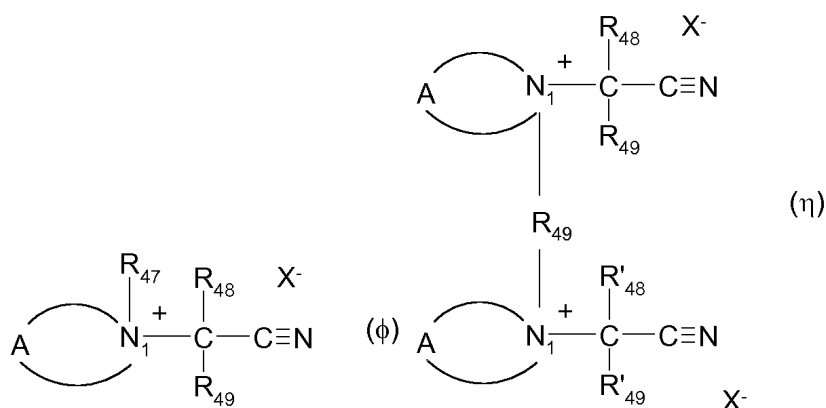
5



y



10 Otros nitrilenos tienen la fórmula



en la que

A es un anillo saturado formado por una pluralidad de átomos además del átomo N₁, los átomos del anillo saturado incluyen al menos un átomo de carbono y al menos un heteroátomo además del átomo de N₁, dicho heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en átomos de O, S y N, el sustituyente R₄₇ unido al átomo N₁ de la estructura de Fórmula (φ) es (a) un alquilo C₁-C₈ o alquilo alcoxilado en la que el alcoxi es C₂-C₄, (b) un cicloalquilo C₄-C₂₄, (c) un alcarilo C₇-C₂₄, (d) un alcohol alcoxilado o alcoxilado repetitivo o no repetitivo, en el que la unidad alcoxi es C₂-C₄, o (e) -CR₅₀R₅₁-C=N en la que R₅₀ y R₅₁ son cada uno H, un alquilo C₁-C₂₄, cicloalquilo o alcarilo, o un alcohol alcoxilado o alcoxilado repetitivo o no repetitivo en el que la unidad alcoxi es C₂-C₄, en la Fórmula (φ) al menos uno de los sustituyentes R₄₈ y R₄₉ es H y el otro de R₄₈ y R₄₉ es H, un alquilo C₁-C₂₄, cicloalquilo o alcarilo, o un alcoxi o

15

20

alcohol alcoxilado repetitivo o no repetitivo en el que la unidad alcoxi es C₂-C₄ e Y es al menos un contraión.

Los precursores pueden usarse en una cantidad de hasta el 12 % en peso, preferiblemente del 2-10 % en peso basado en el peso total de la composición.

5 También es posible usar catalizadores blanqueantes adicionales, que se conocen de forma general, por ejemplo complejos de metales de transición como se describe en los documentos EP 1194514, EP 1383857 o WO04/007657.

10 Las composiciones pueden comprender, además, uno o más abrillantadores ópticos, por ejemplo de las clases del ácido bistriazinilamino-estilbendisulfónico, ácido bis-triazolil-estilbendisulfónico, bis-estiril-bifenilo o bis-benzofuranilbifenilo, un derivado de bis-benzoxalilo, derivado de bis-bencimidazolilo o derivado de cumarina o un derivado de pirazolina.

15 Las composiciones pueden comprender además uno o más aditivos adicionales. Dichos aditivos son, por ejemplo, agentes de suspensión de suciedad, por ejemplo, carboximetilcelulosa de sodio; reguladores del pH, por ejemplo, silicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos; reguladores de espuma, por ejemplo, jabón; sales para ajustar el secado por pulverización y las propiedades de granulación, por ejemplo, sulfato de sodio; perfumes; y también, si es apropiado, agentes antiestáticos y suavizantes tales como, por ejemplo, esmeclita; agentes blanqueantes; pigmentos; y/o agentes tonificantes. Estos constituyentes deberían ser especialmente estables a cualquier agente blanqueante empleado.

20 Además, el detergente opcionalmente también puede comprender enzimas. Las enzimas se pueden añadir con el fin de eliminar manchas. Las enzimas generalmente mejoran la acción sobre manchas causadas por proteínas o almidón, como, por ejemplo, sangre, leche, hierba o zumos de fruta. Las enzimas preferidas son celulasas y proteasas, especialmente proteasas. Las celulasas son enzimas que reaccionan con la celulosa y sus derivados y la hidrolizan para formar glucosa, celobiosa y celooligosacáridos. Las celulasas eliminan la suciedad y, además, tienen el efecto de mejorar el tacto suave del tejido.

Los ejemplos de enzimas habituales incluyen, pero de ninguna manera se limitan a, lo siguiente:

25 proteasas como se describe en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 21 a 32;

lipasas como se describe en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 33 a 46;

amilasas como se describe en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 47 a 56; y

celulasas como se describe en el documento US-B-6 242 405, columna 14, líneas 57 a 64.

30 Las proteasas detergentes disponibles en el mercado, tales como Alcalase®, Esperase®, Everlase®, Savinase®, Kannase® y Durazym®, se venden, por ejemplo, por NOVOZYMES A/S.

Las amilasas detergentes disponibles en el mercado, tales como Termamyl®, Duramyl®, Stainzyme®, Natalase®, Ban® y Fungayl®, se venden, por ejemplo, por NOVOZYMES A/S.

Las celulasas detergentes disponibles en el mercado, tales como Celluzyme®, Carezyme® y Endolase®, se venden, por ejemplo, por NOVOZYMES A/S.

35 Las lipasas detergentes disponibles en el mercado, tales como Lipolase®, Lipolase Ultra® y Lipoprime®, se venden, por ejemplo, por NOVOZYMES A/S.

Las mananasas adecuadas, como Mannanaway®, se venden por NOVOZYMES A/S.

40 Cuando están presentes, las lipasas comprenden de aproximadamente el 0,001 % en peso a aproximadamente el 0,01 % en peso de las presentes composiciones y opcionalmente se combinan con aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso de un tensioactivo que tiene propiedades de dispersión de jabón de cal, tal como un N-óxido de alquildimetilamina o una sulfobetaína. Las lipasas adecuadas para su uso en la presente invención incluyen aquellas de origen bacteriano, animal y fúngico, que incluyen las de mutantes modificados química o genéticamente.

45 Cuando se incorporan lipasas en las presentes composiciones, su estabilidad y eficacia pueden potenciarse en ciertos casos combinándolas con pequeñas cantidades (por ejemplo, menos del 0,5 % en peso de la composición) de materiales oleosos pero no hidrolizantes.

Las enzimas, cuando se usan, pueden estar presentes en una cantidad total del 0,01 al 5 % en peso, especialmente del 0,05 al 5 % en peso y más especialmente del 0,1 al 4 % en peso, basado en el peso total de la formulación detergente.

5 Otros aditivos preferidos para las composiciones de acuerdo con la invención son los agentes de fijación de colorantes y/o polímeros que, durante el lavado de los textiles, evitan las manchas causadas por los tintes en el licor de lavado que han sido liberados de los textiles bajo las condiciones de lavado. Dichos polímeros son preferiblemente polivinilpirrolidonas, polivinilimidazoles o polivinilpiridin-N-óxidos, que pueden haber sido modificados por la incorporación de sustituyentes aniónicos o catiónicos, especialmente aquellos que tienen un peso molecular en el intervalo de 5000 a 60.000, más especialmente de 10.000 a 50.000. Dichos polímeros se usan habitualmente en una cantidad total del 0,01 al 5 % en peso, especialmente del 0,05 al 5 % en peso, más especialmente del 0,1 al 2 % en peso, basado en el peso total de la formulación de detergente. Los polímeros preferidos son los mencionados en el documento WO-A-02/02865 (véanse especialmente la página 1, último párrafo y la página 2, primer párrafo) y los del documento WO-A-04/05688.

En una realización específica de la invención, los compuestos de fórmula (Ia) o (Ib) son parte de un gránulo.

15 El gránulo que comprende

a) del 1-99 % en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un compuesto de fórmula (Ia) o (Ib) como se define anteriormente,

b) del 1-99 % en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un aglutinante,

c) del 0-20 % en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un material encapsulante,

20 d) del 0-20 % en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un aditivo adicional y

e) del 0-20 % en peso basado en el peso total del gránulo, de agua,

con los componentes que suman un total de 100 %.

Como aglutinante (b) entran en consideración dispersantes aniónicos solubles en agua, dispersables o emulsionables en agua, dispersantes no iónicos, polímeros y ceras.

25 Los dispersantes aniónicos utilizados son, por ejemplo, dispersantes aniónicos solubles en agua disponibles en el mercado para colorantes, pigmentos, etc.

30 Entran en consideración, especialmente, los siguientes productos: productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con difenilos no clorados o no sustituidos u óxidos de difenilo 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 alquilpoliglicoléter sulfatos, arilsulfonatos polinucleares polialquilados, productos de condensación unidos a metileno de ácidos arilsulfónicos y ácidos hidroxiarilsulfónicos, sales de sodio de ácido dialquilsulfosuccínico, sales de sodio de alquil diglicol éter sulfatos, sales de sodio de polinaftaleno metanosulfonatos, lignosulfonatos u oxilignosulfonatos y ácidos polisulfónicos heterocíclicos. Agentes dispersantes aniónicos especialmente adecuados son los 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 policlorometildifenilo.

40 Los polímeros solubles en agua que entran en consideración son, por ejemplo, polietilenglicoles, copolímeros de óxido de etileno con óxido de propileno, gelatina, poliacrilatos, polimetacrilatos, polivinilpirrolidonas, vinilpirrolidonas, acetatos de vinilo, polivinilimidazoles, polivinilpiridina-N-óxidos, copolímeros de vinilpirrolidona con α -olefinas de cadena larga, copolímeros de vinilpirrolidona con vinilimidazol, poli (vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilatos), copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilo metacrilamidas, copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilo acrilamidas, copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidonas y dimetilaminoetil metacrilatos, terpolímeros de vinilcaprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilatos, copolímeros de vinilpirrolidona y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, terpolímeros de caprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilatos, copolímeros de estireno y ácido acrílico, ácidos policarboxílicos, poliacrilamidas, carboximetil celulosa, hidroximetil celulosa, alcoholes polivinílicos, acetato de polivinilo, acetato de polivinilo hidrolizado, copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, copolímeros de ácido maleico con hidrocarburos insaturados y también productos de polimerización mezclados de

los polímeros mencionados.

5 De los polímeros orgánicos, se de preferencia especial a los polietilenglicoles, carboximetilcelulosa, poliacrilamidas, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas, gelatina, acetatos de polivinilo hidrolizados, copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, y también poliacrilatos, copolímeros de acrilato de etilo con metacrilato y ácido metacrílico, y polimetacrilatos.

Los aglutinantes adecuados emulsionables en agua o dispersables en agua también incluyen ceras de parafina.

10 Los materiales encapsulantes (c) incluyen especialmente polímeros y ceras solubles en agua y dispersables en agua. De estos materiales, se de preferencia a los polietilenglicoles, poliamidas, poliacrilamidas, alcoholes polivinílicos, polivinilpirrolidonas, gelatina, acetatos de polivinilo 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.

Otros aditivos (d) que entran en consideración son, por ejemplo, agentes humectantes, eliminadores de polvo, colorantes o pigmentos insolubles en agua o solubles en agua, y también aceleradores de la disolución, abrillantadores ópticos y agentes secuestrantes.

15 La preparación de los gránulos de acuerdo con la invención se lleva a cabo, por ejemplo, a partir de:

- a) una solución o suspensión con una etapa de secado/conformación posterior o
- b) una suspensión del ingrediente activo en una masa fundida con la posterior conformación y solidificación.

Dichos procesos son bien conocidos por los expertos en la técnica.

20 En otra realización, dicha composición es líquida o similar a un gel. Líquido de acuerdo con la presente invención significa con una viscosidad de menos de 500 mPas a temperatura ambiente y similar a un gel de acuerdo con la presente invención significa viscoso pero aún vertible, es decir, una viscosidad inferior a 10.000 mPas a temperatura ambiente, preferiblemente una viscosidad entre 500 y 10.000 mPas a temperatura ambiente. La viscosidad se puede determinar con Brookfield según la norma DIN ISO 2555: 2000-01 (husillo LVT, RT).

Otro aspecto de la invención es una composición en forma líquida que comprende

- 25 (a) del 0,01-95 % en peso, preferiblemente del 1-80 % en peso, más preferiblemente del 5-70 % en peso de un compuesto de ftalocianina de fórmula (Ia) o (Ib) como se define anteriormente, basado en el peso total de la formulación líquida,
 - (b) del 5-99,99 % en peso, preferiblemente del 20-99 % en peso, más preferiblemente del 30-95 % en peso, basado en el peso total de la formulación líquida, de al menos un disolvente
 - 30 (c) del 0-30 % en peso de un tensioactivo aniónico o no iónico, basado en el peso total de la formulación líquida y
 - (d) del 0-10 % en peso, preferiblemente del 0-5 % en peso, más preferiblemente del 0-2 % en peso, basado en el peso total de la formulación líquida, de al menos un aditivo adicional,
- con los componentes que suman un total de 100 %.

35 Como disolventes, se prefieren disolventes polares. Especialmente preferidos son alcoholes C₁-C₄ o agua o mezclas de los mismos.

Debido a su buena solubilidad en agua, la incorporación de los compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib) es posible de forma sencilla.

Las excelentes propiedades de nivelación de los compuestos de fórmulas (Ia) y (Ib) permiten en muchos casos un (pre)tratamiento con la formulación líquida directamente sobre el tejido. Por lo general, no se observan manchas.

40 Ya se han dado ejemplos de tensioactivos aniónicos y no iónicos.

Si es apropiado, la formulación líquida de acuerdo con la invención además puede comprender aditivos opcionales; ejemplos son conservantes o mezclas de conservantes, tales como cloroacetamida, derivados de triazina, benzoisotiazolinas, 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, 2-octil-2H-isotiazol-3-ona, 2-bromo-2-nitropropan-1,3-diol o una

5 solución acuosa de formaldehído; silicatos de Mg/Al o mezclas de silicatos de Mg/Al, como la bentonita, montmorillonita, zeolitas o ácidos silícicos muy dispersos; mejoradores del olor y agentes perfumantes o mezclas de los mismos; agentes antiespumantes o mezclas de los mismos; agentes aditivos o mezclas de los mismos; coloides protectores o mezclas de los mismos; estabilizantes o mezclas de los mismos; agentes secuestrantes y agentes anticongelantes o mezclas de los mismos, tales como propilenglicol.

A continuación se proporciona un ejemplo para una composición líquida a la que se pueden añadir los compuestos de fórmulas (la) y (lb).

Ácido alquilbencenosulfónico lineal	5 %
Tensioactivo no iónico	5,5 %
1,2-propilenglicol	6 %
Etanol	2 %
Jabón	2,5 %
Éter sulfato	5 %
Agua	al 100 %

Todos los porcentajes son porcentajes en peso.

10 La composición de detergente, de limpieza, de lavado o blanqueante descrita anteriormente, el gránulo o la composición líquida se usan preferiblemente para el tratamiento de un material textil.

Las composiciones de lavado o limpieza generalmente se formulan para que el licor de lavado tenga un valor de pH de aproximadamente 6,5-11, preferiblemente de 7,5-11 durante todo el procedimiento de lavado.

La proporción de licor en el proceso de lavado generalmente es de 1:4 a 1:40, preferiblemente de 1:4 a 1:30.

15 El procedimiento de lavado generalmente se realiza en una lavadora.

Hay varios tipos de lavadoras, por ejemplo:

- 20 - lavadoras de carga superior con un eje de rotación vertical; estas máquinas, que generalmente tienen una capacidad de aproximadamente 45 a 83 litros, se utilizan para procesos de lavado a temperaturas de 10-50 °C y ciclos de lavado de aproximadamente 10-60 minutos. Dichos tipos de lavadoras se usan a menudo en los Estados Unidos;
- lavadora de carga frontal con un eje de rotación horizontal; estas máquinas, que generalmente tienen una capacidad de aproximadamente 8 a 15 litros, se utilizan para procesos de lavado a temperaturas de 30-95 °C y ciclos de lavado de aproximadamente 10-60 minutos. Dichos tipos de lavadoras se usan a menudo en Europa;
- 25 - lavadoras de carga superior con un eje de rotación vertical; estas máquinas, que generalmente tienen una capacidad de aproximadamente 26 a 52 litros, se utilizan para procesos de lavado a temperaturas de 5-25 °C y ciclos de lavado de aproximadamente 8-15 minutos. Dichos tipos de lavadoras se usan a menudo en Japón.

30 La composición de acuerdo con la invención también se puede usar en un proceso de remojo, en el que los textiles teñidos se dejan durante 0,1-24 horas en una solución o suspensión del detergente y/o aditivo de lavado decolorante sin agitación. El remojo puede tener lugar, por ejemplo, en una cubeta o en una lavadora. Por lo general, los textiles se lavan y/o enjuagan después del proceso de remojo.

Como se ha descrito anteriormente, las formulaciones de detergente pueden tomar una variedad de formas físicas tales como, por ejemplo, gránulos de polvo, tabletas (tabs), gel y líquido. Sus ejemplos incluyen, entre otros, polvos detergentes convencionales de alto rendimiento, polvos detergentes supercompactos de alto rendimiento y tabletas. Una forma física importante es la llamada forma granular concentrada, que se añade a una lavadora.

Un aspecto adicional de la invención es un proceso para eliminar manchas y suciedad de materiales textiles que comprende las etapas de:

- a) tratar un material textil con una composición detergente, de limpieza, de lavado o blanqueante que comprende al menos un compuesto de fórmula (Ia) o (Ib) como se ha descrito anteriormente;
- 5 b) exponer el material textil tratado a radiación actínica;
- c) enjuagar o lavar el material textil.

El tratamiento de un material textil con una composición detergente, de limpieza, lavado o blanqueante puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un proceso de lavado convencional, ya sea un proceso de lavado a mano o un proceso de lavado a máquina.

- 10 Sin embargo, el tratamiento también se puede llevar a cabo en un proceso separado, tal como una etapa de pulverización, remojo, relleno o enjuague seguido de la exposición del material textil a la radiación actínica.

Anteriormente se han proporcionado ejemplos de una composición detergente, de limpieza, lavado o blanqueante. En una realización específica, la composición detergente, de limpieza, lavado o blanqueante es una composición como se describe en la reivindicación 5.

- 15 En el contexto de la presente invención bajo radiación actínica se entiende radiación electromagnética de una fuente natural, tal como luz solar o de una fuente artificial, tal como luz procedente de lámparas, siendo efectiva en la producción de una especie blanqueante activa al irradiar los compuestos de fórmula (Ia) o (Ib).

- Puede emplearse cualquier fuente de luz que emita luz en un intervalo de longitud de onda [650-800 nm] como fuente de radiación, como una lámpara de wolframio o halógena, un LED rojo o infrarrojo, un láser rojo o infrarrojo (diodo), un OLED de luz roja y una luz de flash.
- 20

Las fuentes de luz mencionadas también se pueden usar en el proceso de la presente invención. También se pueden usar lámparas multiespectrales.

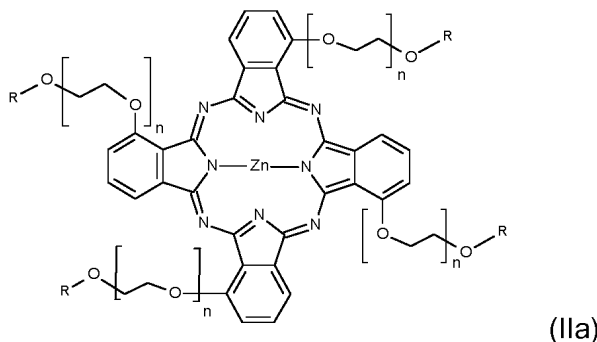
Ventajosamente, las fuentes de luz deberían emitir radiación actínica preferiblemente en el intervalo máximo de absorción de las ftalocianinas de zinc y aluminio β-etoxiladas [670-750 nm].

- 25 Como alternativa, el material textil tratado se expone a la luz solar natural.

Preferiblemente, la radiación actínica comprende radiación con una longitud de onda de 670 nm a 750 nm.

Después de la etapa de fotoblanqueamiento b) se aplica una etapa de enjuague o lavado para eliminar los residuos blanqueados de la suciedad o las manchas.

Un aspecto adicional de la invención es un compuesto orto-sustituido de fórmula IIa y sus isómeros posicionales



- 30 en la que R es H o CH₃ y

n es un número de 7 a 70, preferiblemente de 7 a 40, más preferiblemente de 7 a 25.

Los compuestos, en los que R es H o CH₃ y n es un número mayor que 7 son nuevos y, por lo tanto, también son objeto de la presente invención.

Las definiciones y preferencias dadas anteriormente se aplican igualmente para todos los aspectos de la invención.

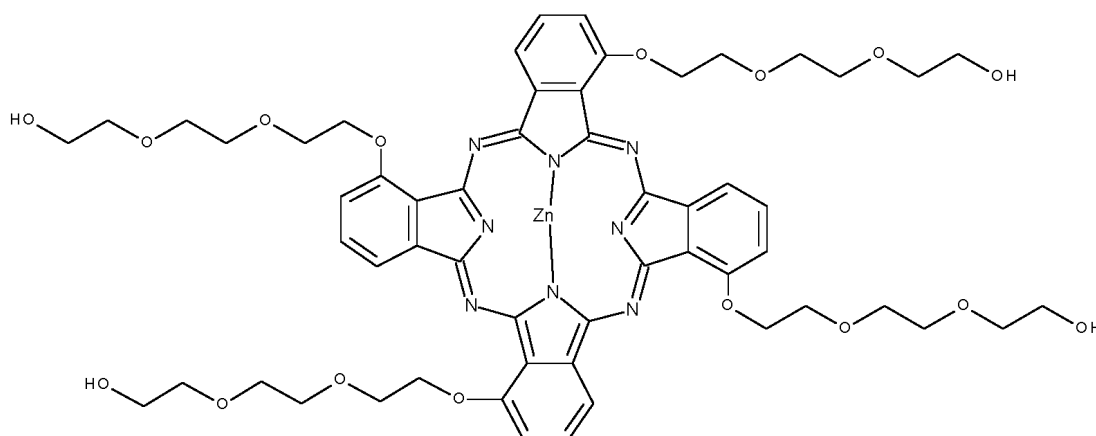
Los siguientes ejemplos ilustran la invención en detalle.

A) Ejemplos de preparación

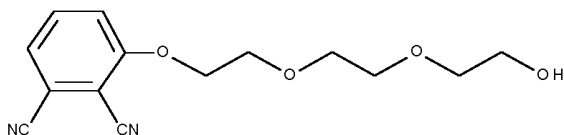
5 Los polialquilenglicol ($n > 6$) utilizados son mezclas técnicas con distribuciones medias de peso molecular. En las fórmulas solo está indicado el componente principal.

Todos los compuestos de ftalocianina metalados muestran isomería de posición; solo se proporciona un posible isómero.

Ejemplo 1



10 Síntesis del Intermedio 1a



Se hace reaccionar una solución de 1 g (6 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 8,67 g (58 mmol) de trietilenglicol y 4,8 g (34 mmol) de carbonato de potasio en 20 ml de DMF seco (temperatura de reacción: 20 °C, tiempo de reacción: 24 horas) y se trató como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 1,39 g, sólido rojo.

15 RMN ^1H (CDCl_3): $\delta = 3,6\text{-}3,85$ (m; 8H, OCH_2), 4,0 y 4,35 (m; cada 2H, OCH_2), 7,3-7,4 (m; 2H, Aril-H); 7,65 (m; Aril-H) ppm.

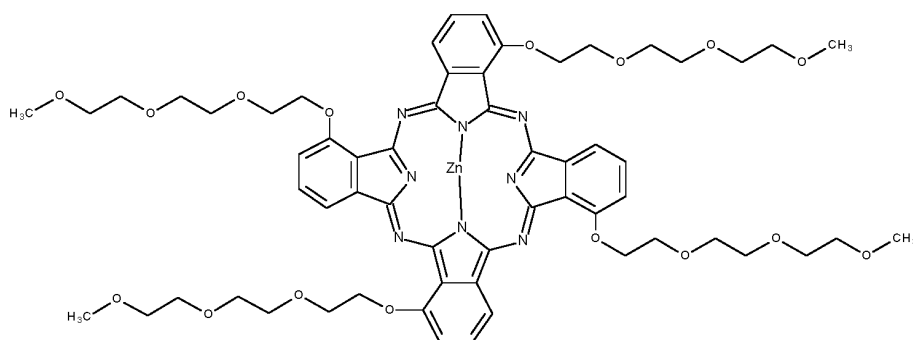
Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 1:

1,39 g (5 mmol) de intermedio 1a, 0,17 g (1,2 mmol) de cloruro de zinc anhidro y 0,77 g (5,05 mmol) de DBU se hacen reaccionar y se procesan como se describe en el procedimiento general 2). Rendimiento: 1,53 g, sólido verde.

20 UV_{vis} : $\lambda_{\text{máx}} = 703$ nm.

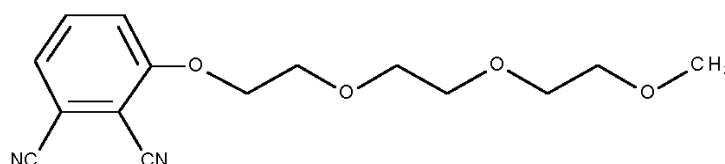
MS: $\text{C}_{56}\text{H}_{64}\text{N}_8\text{O}_{16}\text{Zn}^{2+}$ (1170,56), $M/Z_{\text{encontrado}} = 1170$ (M^+ , $z = 1$), 586 ($M^+ + H^+$, $z = 2$).

Ejemplo 2



Este compuesto es conocido [Kobayashi et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 72, 1263 (1999)].

Síntesis del Intermedio 2a



- 5 Una solución de 4,37 g (25 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 6,35 g (38 mmol) de trietilenglicol monometiléter y 6,98 g (50 mmol) de carbonato de potasio en 10 ml de DMF seca se hace reaccionar y se trata como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 5,6 g, sólido gris.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3,4 (s; 3H, OMe), 3,56 (m; 2H, OCH₂), 3,67 (m; 4H, OCH₂), 3,75 (m; 2H, OCH₂), 3,95 (m; 2H, OCH₂), 4,32 (m; 2H, OCH₂), 7,35 (m; 2H, Aril-H); 7,65 (m; 1H, Aril-H) ppm.

- 10 MS: m/z = 291 (M-H)⁺

Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 2:

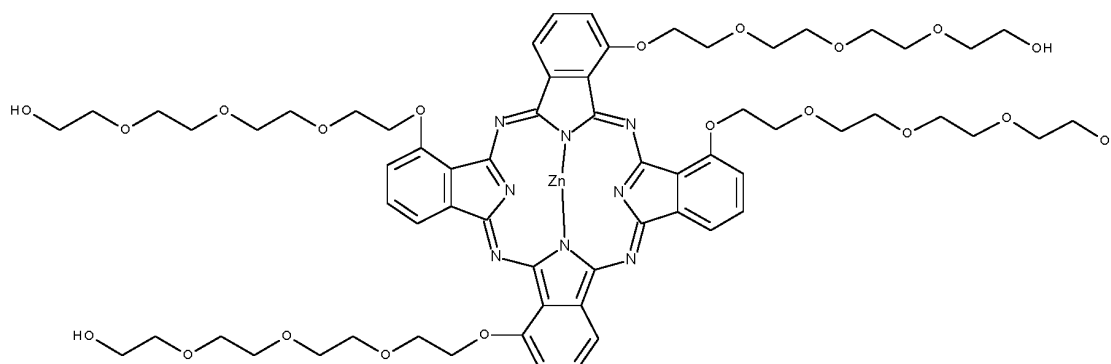
- 15 Bajo agitación, se suspenden 3,48 g (12 mmol) de intermedio 2a y 1,1 g (6,0 mmol) de acetato de zinc (II) en 50 ml de N,N-dimetilaminoetanol. Durante la reacción, el nitrógeno pasa a través del recipiente de reacción. La solución de reacción se calienta a 135 °C y se agita a esta temperatura durante 24 horas. Cuando la reacción está completa (control por TLC, diclorometano/metanol 10:1), la mezcla de producción se trata.

La mezcla de reacción se enfría a 20 °C y se evapora a sequedad al vacío. El sólido verdoso oscuro resultante se purifica dos veces mediante cromatografía en columna (diclorometano/metanol 95: 5). Rendimiento: 1,1 g, sólido verde.

UV_{vis}: λ_{máx} = 702 nm.

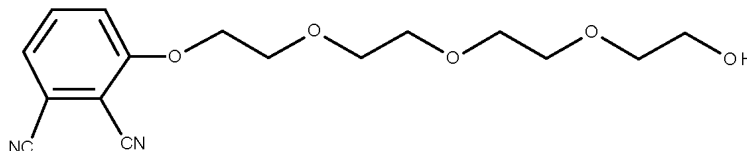
- 20 MS: C₆₀H₇₂N₈O₁₆Zn (1226,7), m/Z_{encontrado} = 1225 (M⁺ - H, z = 1), 1247 (M⁺ + Na).

Ejemplo 3



Este compuesto es conocido [Ahsen et al. Dalton Trans. 40 (2011), 4067]), el procedimiento reportado se modificó ligeramente.

Síntesis del intermedio 3a



- 5 Una solución de 1 g (5,8 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 3,9 g (20 mmol) de tetraetilen glicol y 4,8 g (34 mmol) de carbonato de potasio en 40 ml de DMF seca se hace reaccionar a 20 °C durante 24 horas y se trata como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 1,3 g, sólido blanco ligeramente amarillento.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3,6-3,8 (m; 10H, OCH₂), 3,9 y 4,3 (m; cada 2H, OCH₂), 7,3-7,4 (m; 2H, Aril-H); 7,63 (m; Aril-H) ppm.

- 10 MS: m/z = 321 (M-H)⁺

Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 3:

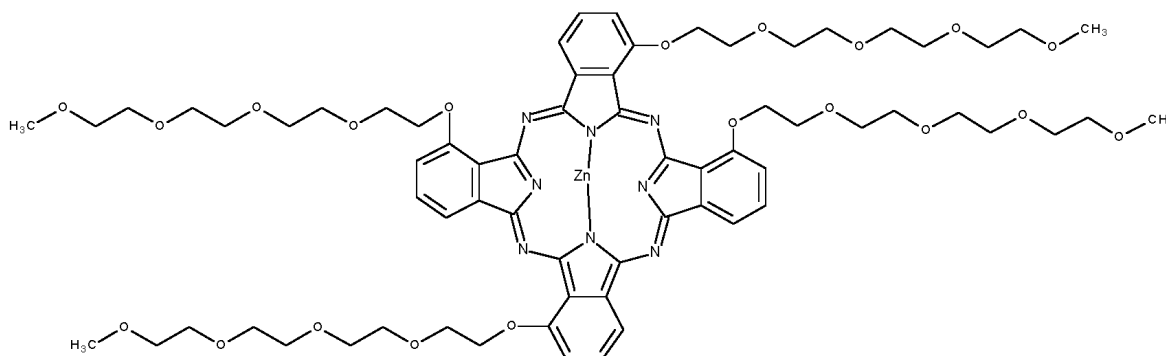
1,28 g (4,0 mmol) del intermedio 3a, 0,14 g (1,0 mmol) de cloruro de zinc y 0,63 g (4,1 mmol) de DBU se suspenden en 10 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se hace reaccionar y se trata como se describe en el procedimiento general 2).

- 15 Rendimiento: 2,4 g, sólido verde oscuro. El producto en bruto se purifica por cromatografía en columna (mezcla de disolventes: diclorometano/metanol 10:2) para producir 1,6 g de un sólido verde.

UV_{vis}: λ_{máx} = 703 nm.

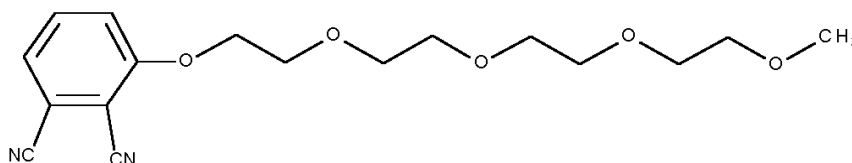
MS: C₆₄H₇₀N₈O₂₀Zn (1346), m/Z_{encontrado} = 1344,4 (M⁺ - 2H, z = 1).

Ejemplo 4



20

Síntesis del intermedio 4:



- 25 Una solución de 2,0 g (11,6 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 3,7 g (17,8 mmol) de tetraetilenglicol monometiléter y 3,1 g (23 mmol) de carbonato de potasio en 5 ml de DMF seco se hace reaccionar y se trata como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 2,8 g, sólido blanco ligeramente parduzco.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3,4 (s, 3H, OMe), 3,5-3,7 (m, 12H, OCH₂), 3,9 y 4,35 (m; cada 2H, OCH₂), 7,38 (m; 2H, Aril-H);

7,65 (m; 1H, Aril-H) ppm.

Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 4:

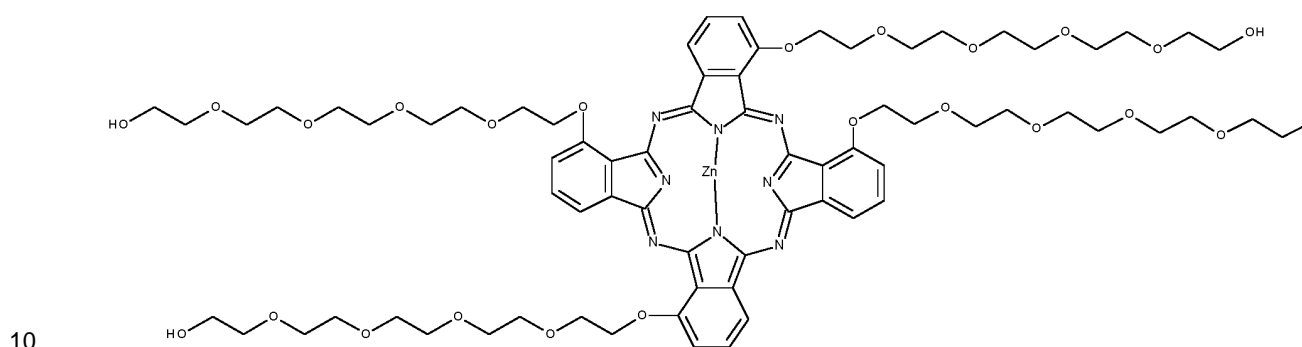
5 Se suspenden 2,7 g (8,1 mmol) de intermedio 4a, 0,28 g (2,1 mmol) de cloruro de zinc y 1,23 g (8,1 mmol) de DBU en 20 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 130 °C durante 24 horas y se procesa como se describe en el procedimiento general 2).

Rendimiento: 2,2 g, sólido verde.

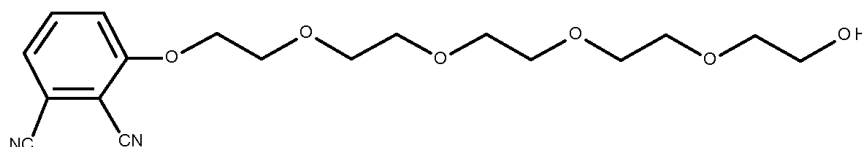
UV_{vis}: λ_{máx} = 703 nm.

MS: C₆₈H₈₈N₈O₂₀Zn (1402,88), m/Z_{encontrado} = 1402 (M⁺, z = 1), 702 (M⁺, z = 2).

Ejemplo 5



Síntesis del intermedio 5a



15 Una solución de 2,0 g (11,6 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 9,93 g (40 mmol) de pentaetilenglicol y 9,6 g (69 mmol) de carbonato de potasio en 45 ml de DMF seco se agita durante 18 horas a 20 °C y se trata como se describe en el procedimiento general 1). Producción: 3,2 g, sólido blanco ligeramente parduzco.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3,6-3,8 (m; 16H, OCH₂), 3,95 y 4,3 (m; cada 2H, OCH₂), 7,35 (m; 2H, Aril-H); 7,67 (m; Aril-H) ppm.

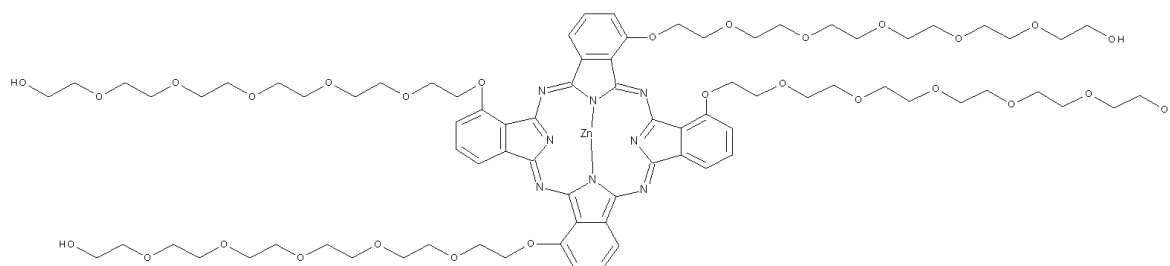
Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 5:

20 Se suspenden 3,2 g (8,8 mmol) del intermedio 5a, 0,3 g (2,2 mmol) de cloruro de zinc y 1,34 g (8,8 mmol) de DBU en 20 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 130 °C durante 12 horas. La mezcla de reacción se enfría a 0 °C y se filtra. El licor madre se vierte en 100 ml de heptano y se trata como se describe en el procedimiento general 2). Rendimiento: 2,5 g, sólido verde.

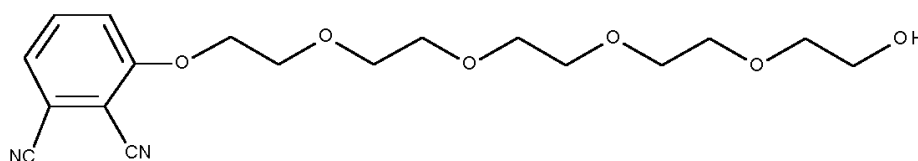
UV_{vis}: λ_{máx} = 704 nm.

MS: C₇₂H₉₆N₈O₂₄Zn (1522,98), m/Z_{encontrado} = 1523 (M⁺, z = 1), 1524 (M⁺ + H).

25 Ejemplo 6



Síntesis del intermedio 6a



5 Una solución de 2,0 g (11,6 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 11,8 g (40,4 mmol) de hexametilenglicol y 9,58 g (69 mmol) de carbonato de potasio en 40 ml de DMF seco se agita durante 2 horas a 20 °C. La reacción se completa (control de TLC con acetato de etilo como disolvente). El precipitado se elimina por filtración y el licor madre obtenido se recoge en 100 ml de diclorometano y se extrae tres veces con 100 ml de agua. La fase orgánica se seca con sulfato de magnesio, se filtra y se evapora a alto vacío.

10 RMN ¹H (CDCl₃): δ = 2,6 (s ancho; OH), 3,55-3,75 (m; 20H, OCH₂), 3,9 y 4,3 (m; cada 2 H, OCH₂), 7,35 (m; 2H, Arilo-H); 7,67 (m; Aril-H) ppm.

Rendimiento: 4,8 g, sólido blanco ligeramente pardusco.

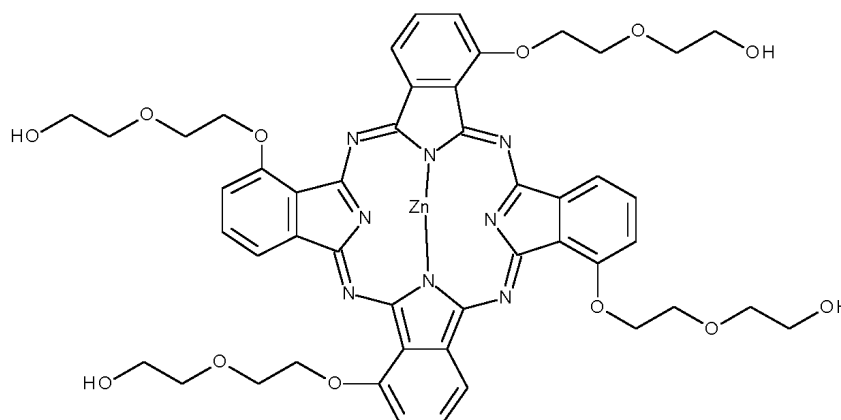
Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 6:

15 Se suspenden 4,7 g (11,51 mmol) del intermedio 6a, 0,39 g (2,88 mmol) de cloruro de zinc y 1,75 g (11,51 mmol) de DBU en 20 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 130 °C durante 12 horas. La mezcla de reacción se trata con heptano y diclorometano como se describe en el procedimiento general 2). Rendimiento: 5,85 g de producto en bruto, aceite verde oscuro.

UV_{vis}: λ_{máx} = 704 nm.

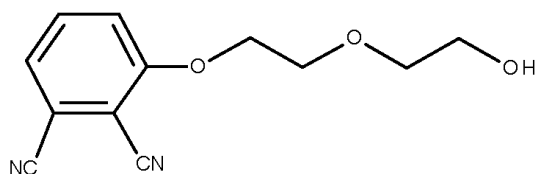
MS: C₈₀H₁₁₂N₈O₂₈Zn (1699,19), m/Z_{encontrado} = 1699 (M⁺, z = 1).

Ejemplo 7



20

Síntesis del intermedio 7a



- 5 Una solución de 2,0 g (11,6 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, y 12,6 g (116 mmol) de dietilenglicol en 45 ml de DMF seco se enfría a -10 °C. A continuación, se añaden 3,19 g (23,1 mmol) de carbonato de potasio. La solución de reacción se agita durante 4 horas a -10 °C y a continuación se calienta hasta 20 °C. La solución de reacción obtenida se filtra y se procesa como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 2,0 g, sólido blanco ligeramente anaranjado.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 2,15 (m; OH), 3,7-3,8 (m; 4H, OCH₂), 3,96 y 4,34 (m, cada 2H, OCH₂), 7,35 (m; 2H, Aril-H); 7,65 (m; Aril-H) ppm.

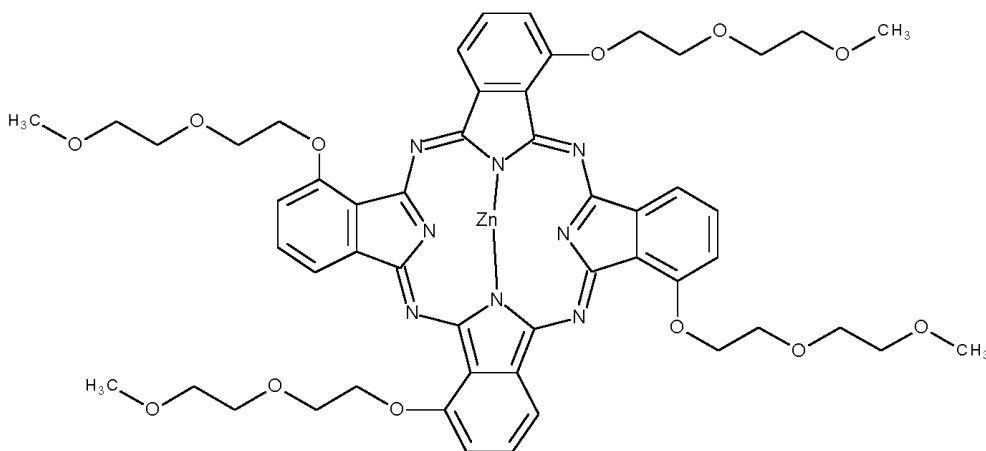
Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 7:

- 10 Se suspenden 2 g (8,6 mmol) del intermedio 7a, 0,29 g (2,15 mmol) de cloruro de zinc y 1,32 g (8,6 mmol) de DBU en 20 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 130 °C durante 12 horas y se trata con heptano y diclorometano como se describe en el procedimiento general 2). Rendimiento: 1,6 g de sólido verde.

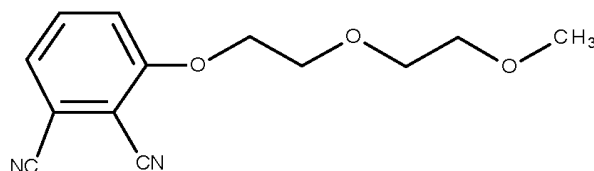
UV_{vis}: λ_{máx} = 702 nm.

MS: C₄₈H₄₈N₈O₁₂Zn (994,35), m/Z_{encontrado} = 994 (M⁺, z = 1), 497 (M⁺, z = 2).

15 Ejemplo 8



Síntesis del intermedio 8a



- 20 Una solución de 2,0 g (11,6 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 2,15 g (17,3 mmol) de dietilenglicol monometiléter y 3,19 g (23,1 mmol) de carbonato de potasio en 4 ml de DMF seco se hace reaccionar y se trata como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 2,7 g, sólido blanco ligeramente parduzco.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3,4 (s; OCH₃), 3,60, 3,75, 3,95, 4,34 (m; cada uno 2H, OCH₂), 7,38 (m; 2H, Aril-H); 7,65 (m; Aril-H) ppm.

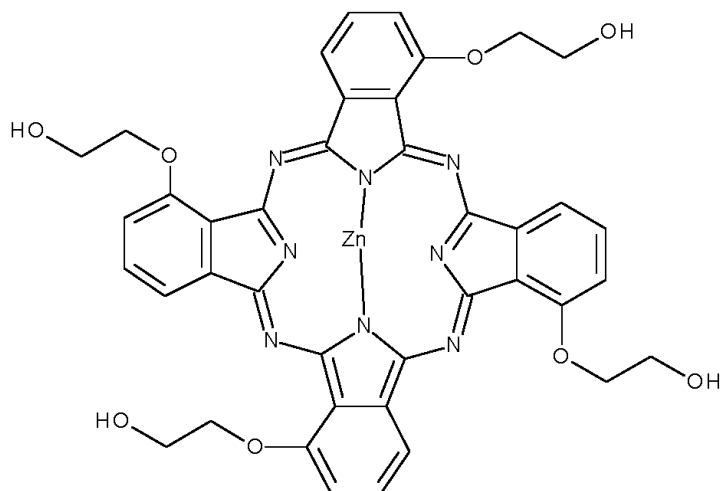
Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 8:

Se suspenden 2,6 g (10,55 mmol) del intermedio 8a, 0,36 g (2,6 mmol) de cloruro de zinc y 1,61 g (10,6 mmol) de DBU en 25 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 130 °C durante 12 horas. La mezcla de reacción se trata con heptano y diclorometano como se describe en el procedimiento general 2). Rendimiento: 1,2 g de sólido verde.

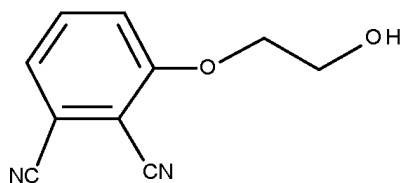
5 UV_{vis}: λ_{máx} = 703 nm.

MS: C₅₂H₅₆N₈O₁₂Zn (1050,46), m/Z_{encontrado} = 1050, 1051 (M⁺, z = 1), 525 (M⁺, z = 2).

Ejemplo 9



Síntesis del intermedio 9a



10

Una solución de 1,0 g (5,8 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, y 3,7 g (58 mmol) de etilenglicol en 20 ml de DMF seco se enfría a -10 °C. A continuación, se añaden 1,6 g (11,6 mmol) de carbonato de potasio. La solución de reacción se agita durante 4 horas a -10 °C y a continuación se calienta hasta 20 °C. La solución de reacción obtenida se filtra y se trata como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 0,73 g, sólido blanco ligeramente anaranjado.

15

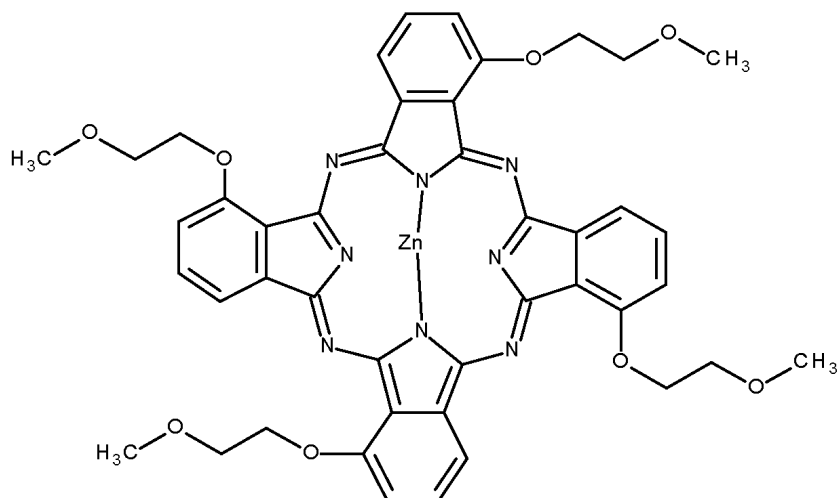
RMN ¹H (CDCl₃): δ = 1,66 (s ancho, 1H, OH), 4,07 y 4,27 (m, cada uno 2H, OCH₂), 7,29, 7,42 y 7,68 (m, cada uno 1H, Aril-H) ppm.

Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 9:

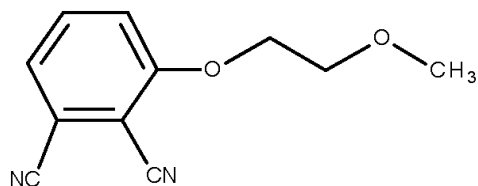
20

Se suspenden 0,7 g (3,7 mmol) de intermedio 9a, 0,13 g (0,95 mmol) de cloruro de zinc y 0,57 g (3,7 mmol) de DBU en 15 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 130 °C durante 12 horas. La mezcla de reacción se enfría a 0 °C y parte del producto precipitado (0,33 g) se aísla por filtración. El licor madre se trata con heptano y diclorometano como se describe en el procedimiento general 2) para dar más producto (0,6 g). Rendimiento: 0,99 g, sólido verde. UV_{vis}: λ_{máx} = 705 nm. MS: C₄₀H₃₂N₈O₈Zn (818,14), m/Z_{encontrado} = 818 (M⁺, z = 1), 409 (M⁺, z = 2)

Ejemplo 10



Síntesis del intermedio 10a



5 Una solución de 2,0 g (11,6 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 1,36 g (17,8 mmol) etilenglicol monometil éter y 3,2 g (23,1 mmol) de carbonato de potasio en 5 ml de DMF seco se hace reaccionar y se trata como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 2,17 g, sólido blanco.

RMN ^1H (CDCl_3): δ = 3,5 (s; OCH_3), 3,85 y 4,34 (m; cada 2H, OCH_2), 7,34 (m; 2H, Aril-H); 7,65 (m; Aril-H) ppm.

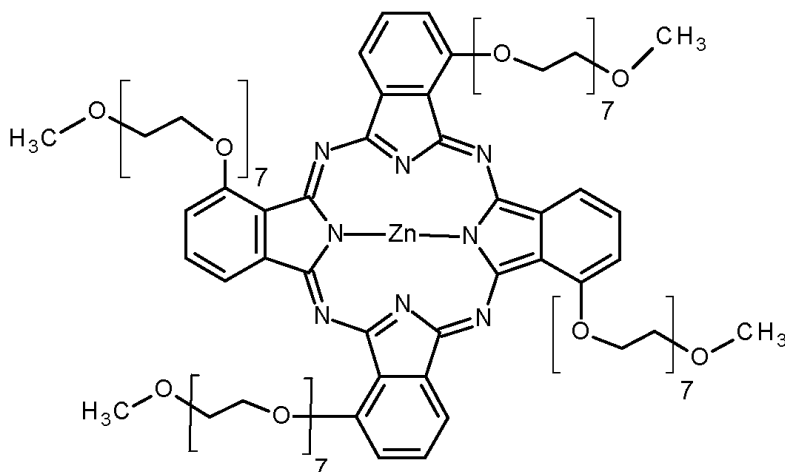
Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 10:

10 Se suspenden 2,17 g (10,73 mmol) de intermedio 10a, 0,46 g (2,68 mmol) de cloruro de zinc y 2,06 g (10,72 mmol) de DBU en 25 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 130 °C durante 12 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a 20 °C y el producto se filtra. Rendimiento: 1,7 g, sólido azul-verde.

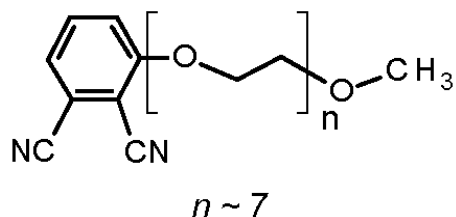
UV_{vis}: $\lambda_{\text{máx}}$ = 702 nm.

MS: $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_8\text{Zn}$ (874,25), $m/Z_{\text{encontrado}} = 874$ (M^+ , $z = 1$).

Ejemplo 11



Síntesis del intermedio 11a



5 Una solución de 2,0 g (11,6 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 14,6 g (40,4 mmol) de Pluriol A 350 E y 9,58 g (69,3 mmol) de carbonato de potasio en 47 ml de DMF seco se agita a 20 °C durante 22 horas. El tratamiento se realiza como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 7,33 g de producto en bruto, líquido amarillento claro.

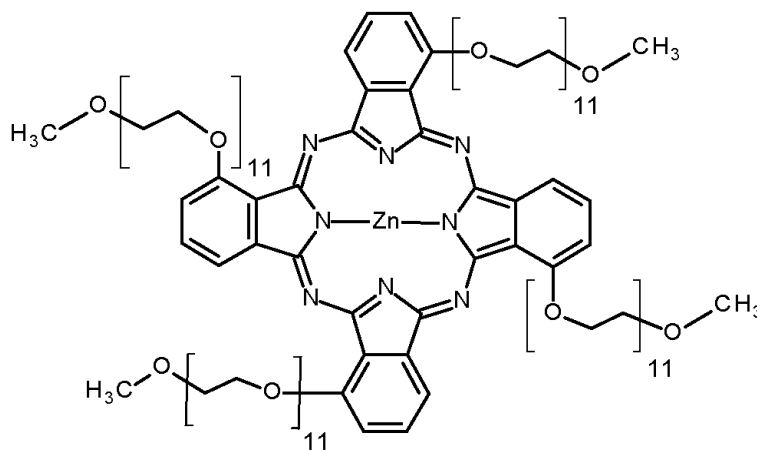
RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3,4 (s; OCH₃), 3,55-3,75 (m, numerosos Pluriol OCH₂), 3,93 y 4,32 (m, cada uno 2H, OCH₂), 7,34 (m; 2H, Aril-H); 7,64 (m; Aril-H) ppm.

Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 11:

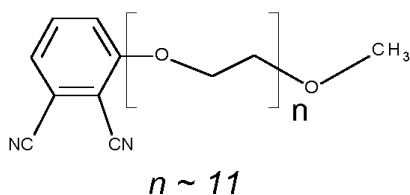
10 Se suspenden 7,3 g (5,3 g (11,57 mmol) del intermedio activo 11a, 0,39 g (2,89 mmol) de cloruro de zinc y 1,75 g (11,5 mmol) de DBU en 20 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 137 °C durante 12 horas. Después, la mezcla de reacción se enfría a 0 °C y la mezcla del producto resultante se vierte en 200 ml de heptano. Se realiza un nuevo tratamiento de acuerdo con el procedimiento general 2).

Rendimiento: 6,8 g, aceite verde oscuro.

UV_{vis}: λ_{máx} = 704 nm.

15 **Ejemplo 12**

Síntesis del intermedio 12a



20 Una solución de 1,0 g (5,8 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 11,91 g (40,4 mmol) de Pluriol A 500 E y 4,79 g (35 mmol) de carbonato de potasio en 21 ml de DMF seco se agita a 20 °C durante 22 horas. El tratamiento se realiza como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 6,55 g de producto en bruto, líquido amarillento claro.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3,38 (s; OCH₃), 3,5-3,8 (m, numerosos Pluriol OCH₂), 3,93 y 4,3 (m, cada uno 2H, OCH₂), 7,35 (m; 2H, Aril-H); 7,65 (m; Aril-H) ppm.

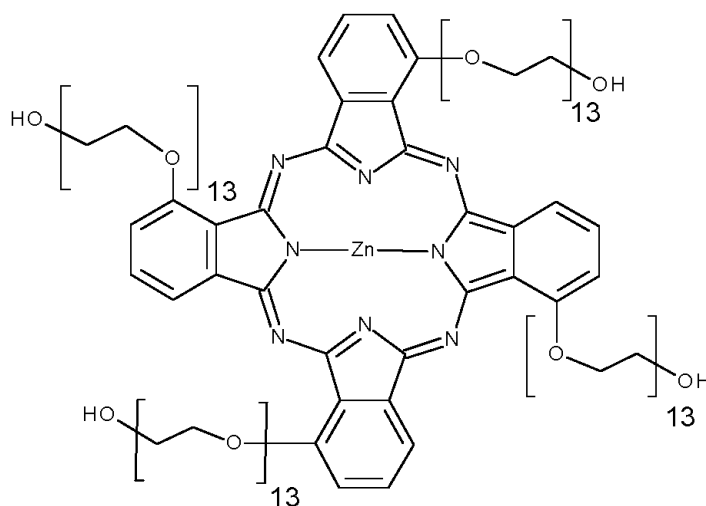
Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 12:

Se suspenden 6,55 g de intermedio en bruto 12 a (3,71 g activo, 5,77 mmol), 0,2 g (1,44 mmol) de cloruro de zinc y 0,88 g (5,77 mmol) de DBU en 20 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 135 °C durante 12 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a 0 °C y se trata de acuerdo con el procedimiento general 2).

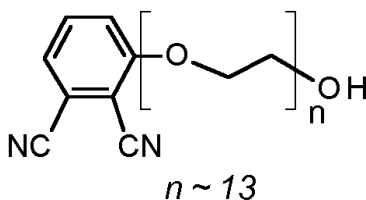
5 Rendimiento: 4,13 g, aceite verde oscuro.

UV_{vis}: λ_{máx} = 704 nm.

Ejemplo 13



Síntesis del intermedio 13a



10

Una solución de 1 g (5,77 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 3,93 g (6,3 mmol) de Pluriol E 600 y 4,79 g (34,7 mmol) de carbonato de potasio en 21 ml de DMF seco se agita a 20 °C durante 22 horas. El tratamiento se realiza como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 3,32 g de producto en bruto, líquido amarillento.

15 RMN ¹H (CDCl₃): δ = 2,35 (s; OH), 3,6-3,77 (m, numerosos Pluriol OCH₂), 3,94 y 4,3 (m, cada uno 2H, OCH₂), 7,33 (m; 2H, Aril-H); 7,65 (m; Aril-H) ppm.

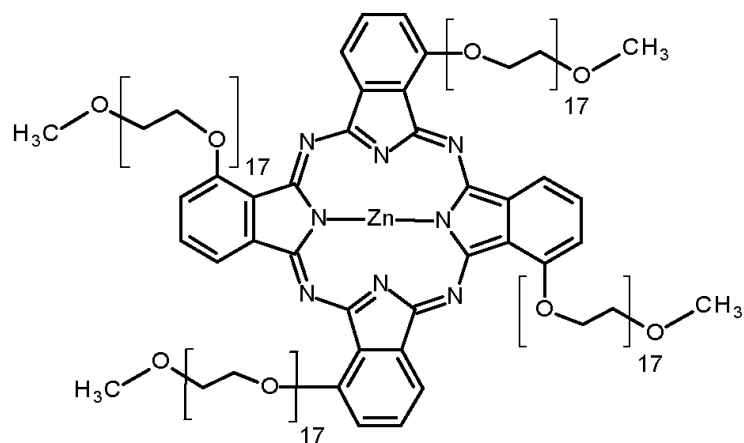
Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 13

Se suspenden 3,2 g (4,4 mmol) de intermedio 13a, 0,15 g (1,1 mmol) de cloruro de zinc y 0,67 g (4,4 mmol) de DBU en 20 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 135 °C durante 12 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a 0 °C y se trata de acuerdo con el procedimiento general 2).

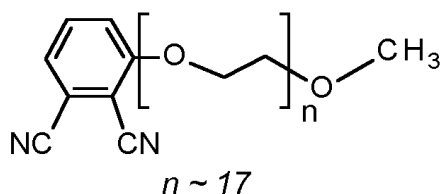
20 Rendimiento: 3,9 g, aceite verde oscuro.

UV_{vis}: λ_{máx} = 704 nm.

Ejemplo 14



Síntesis del intermedio 14a



- 5 Una solución de 1 g (5,77 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 4,98 g (6,35 mmol) de Pluriol A 760 E y 4,79 g (34,7 mmol) de carbonato de potasio en 21 ml de DMF seco se agita a 20 °C durante 96 horas. El tratamiento se realiza como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 4,1 g de producto en bruto, sólido amarillento.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3,37 (s; OCH₃), 3,6-3,7 (m; numerosos Pluriol OCH₂), 3,6; 3,8; 3,92; 4,32 (m; cada 2H, OCH₂), 7,35 (m; 2H, Aril-H); 7,65 (m; Aril-H) ppm.

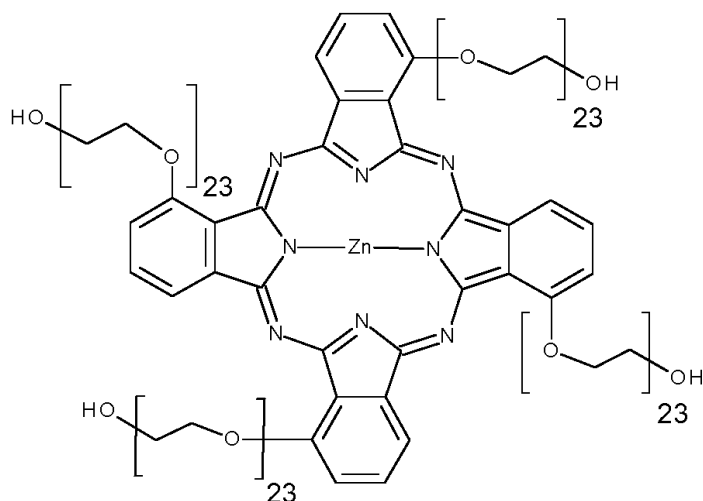
Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 14:

- 10 Se suspenden 4,19 g (4,7 mmol) del intermedio 14a, 0,15 g (1,17 mmol) de cloruro de zinc y 0,67 g (4,4 mmol) de DBU en 20 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 135 °C durante 12 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a 0 °C y se trata de acuerdo con el procedimiento general 2).

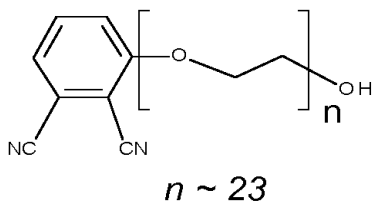
Rendimiento: 2,21 g, aceite verde oscuro.

UV_{vis}: λ_{máx} = 704 nm.

15 Ejemplo 15



Síntesis del intermedio 15a



5 Una solución de 1 g (5,77 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 23,8 g (23,1 mmol) de Pluriol E 1000 y 4,79 g (34,7 mmol) de carbonato de potasio en 21 ml de DMF seco se agita a 20 °C durante 24 horas. El tratamiento se realiza como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 12,5 g de producto en bruto, sólido amarillo.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 2,25 (s; OCH₃), 3,55-3,8 (m; numerosos Pluriol OCH₂), 3,94 y 4,31 (m, cada uno 2H, OCH₂), 7,36 (m; 2H, Aril-H); 7,66 (m; Aril-H) ppm.

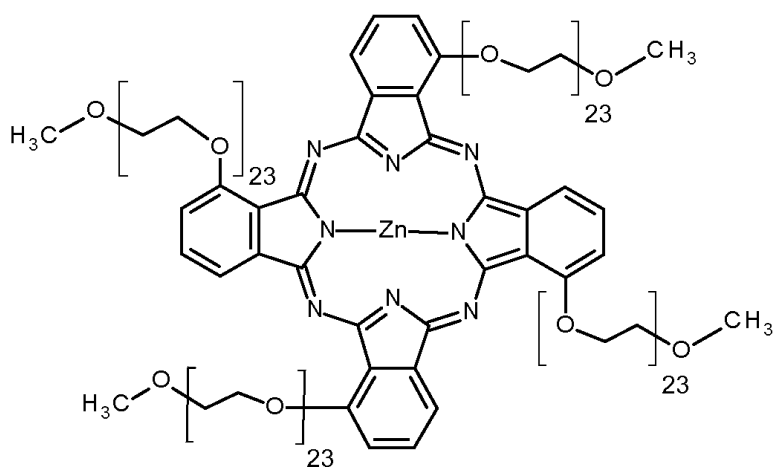
Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 15:

10 Se suspenden 12,5 g de intermedio en bruto 15a (contenido activo de 6,5 g, 5,77 mmol), 0,2 g (1,4 mmol) de cloruro de zinc y 0,88 g (5,77 mmol) de DBU en 20 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 135 °C durante 12 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a 0 °C y se trata de acuerdo con el procedimiento general 2).

Rendimiento: 12,2 g de producto en bruto, aceite verde oscuro.

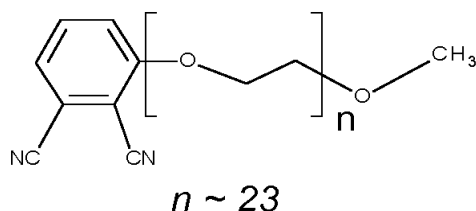
UV_{vis}: λ_{máx} = 704 nm.

Ejemplo 16



15

Síntesis del intermedio 16a



20 Una solución de 1 g (5,77 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 6,68 g (6,35 mmol) de Pluriol A 1020 E y 4,79 g (34,7 mmol) de carbonato de potasio en 21 ml de DMF seco se agita a 20 °C durante 3 días. El tratamiento se realiza como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 7,15 g de producto en bruto, sólido amarillo.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3,36 (s; OCH₃), 3,5-3,7 (m; numerosos Pluriol OCH₂), 3,52, 3,75, 3,9, 4,3 (m, cada uno 2H, OCH₂), 7,35 (m; 2H, Aril-H); 7,64 (m; Aril-H) ppm.

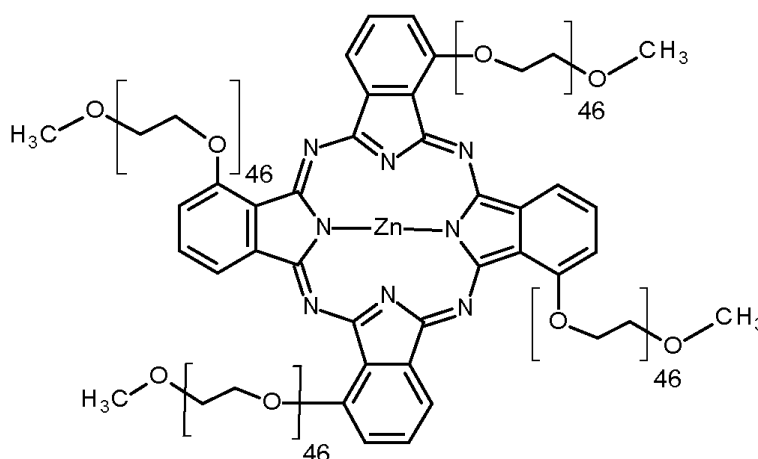
Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 16:

Se suspenden 7,15 g de producto intermedio en bruto 16a (contenido activo de 6,73 g, 5,87 mmol), 0,2 g (1,47 mmol) de cloruro de zinc y 0,88 g (5,86 mmol) de DBU en 20 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 135 °C durante 12 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a 0 °C y se trata de acuerdo con el procedimiento general 2).

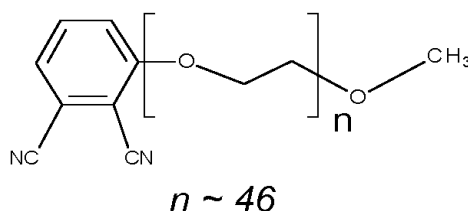
Rendimiento: 6,2 g de producto en bruto, aceite verde oscuro.

UV_{vis}: $\lambda_{\text{máx}}$ = 703 nm.

Ejemplo 17



10 Síntesis del intermedio 17a



Una solución de 1 g (5,77 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 13,17 g (6,35 mmol) de Pluriol A 2010 E y 4,79 g (34,7 mmol) de carbonato de potasio en 21 ml de DMF seco se agita a 20 °C durante 6 días. El tratamiento se realiza como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 13,13 g de producto en bruto, sólido amarillo.

15 RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3,39 (s; OCH₃), 3,5-3,85 (m, numerosos Pluriol OCH₂), 3,92 y 4,3 (m, cada uno 2H, OCH₂), 7,37 (m; 2H, Aril-H); 7,65 (m; Aril-H) ppm.

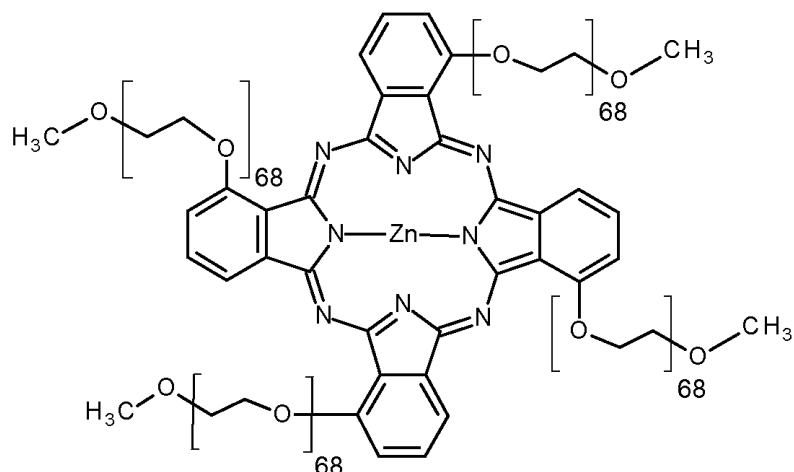
Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 17

Se suspenden 13,13 g de producto intermedio en bruto 17a (contenido activo de 12,54 g, 5,87 mmol), 0,2 g (1,47 mmol) de cloruro de zinc y 0,89 g (5,87 mmol) de DBU en 20 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 135 °C durante 12 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a 20 °C. El sólido obtenido se calienta a 60 °C y se vierte en 100 ml de heptano. El producto en bruto se decanta y se recoge con 50 ml de diclorometano y se evapora al vacío.

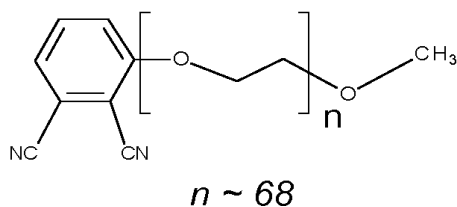
Rendimiento: 12,0 g, aceite verde oscuro.

UV_{vis}: $\lambda_{\text{máx}}$ = 704 nm.

25 **Ejemplo 18**



Síntesis del intermedio 18a



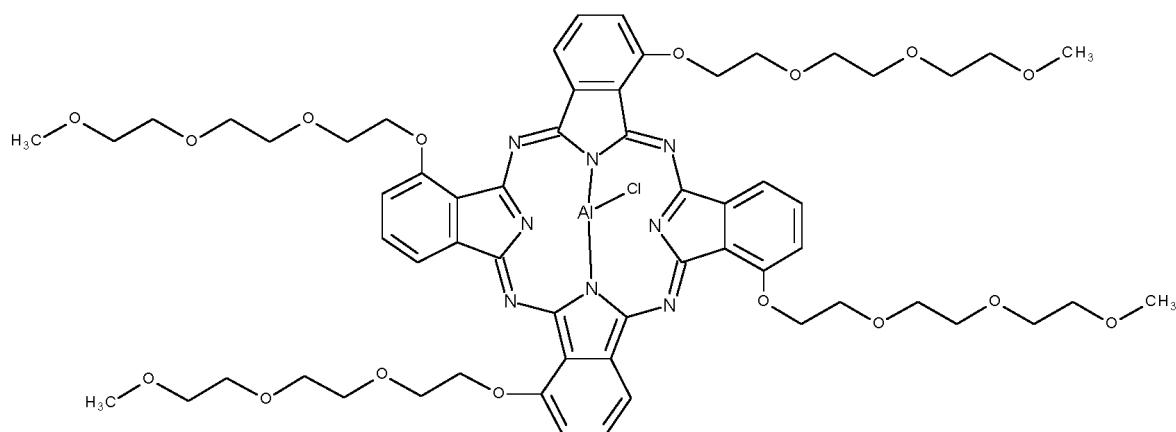
- 5 Una solución de 1 g (5,77 mmol) de 3-nitroftalonnitrilo, 19,72 g (6,5 mmol) Pluriol A 3010 E y 4,79 g (34,7 mmol) de carbonato de potasio en 42 ml de DMF seco se agita a 20 °C durante 7 días. El tratamiento se realiza como se describe en el procedimiento general 1). Rendimiento: 18,9 g de producto en bruto, sólido blanco.

RMN ¹H (CDCl₃): δ = 3,40 (s; OCH₃), 3,4-3,8 (m; numerosos Pluriol OCH₂), 3,88 y 4,29 (m, cada uno 2H, OCH₂), 7,35 (m; 2H, Aril-H); 7,61 (m; Aril-H) ppm.

Síntesis del derivado de ftalocianina de zinc 18:

- 10 Se suspenden 18,9 g de producto intermedio en bruto 18a (contenido activo de 18,4 g, 5,87 mmol), 0,2 g (1,47 mmol) de cloruro de zinc y 0,89 g (5,87 mmol) de DBU en 20 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción se calienta a 135 °C durante 12 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a 20 °C. La mezcla de reacción sólida en bruto se procesa según el procedimiento descrito en el Ejemplo 17.

Rendimiento: 18 g de producto en bruto, aceite verde oscuro.

15 **Ejemplo 19**

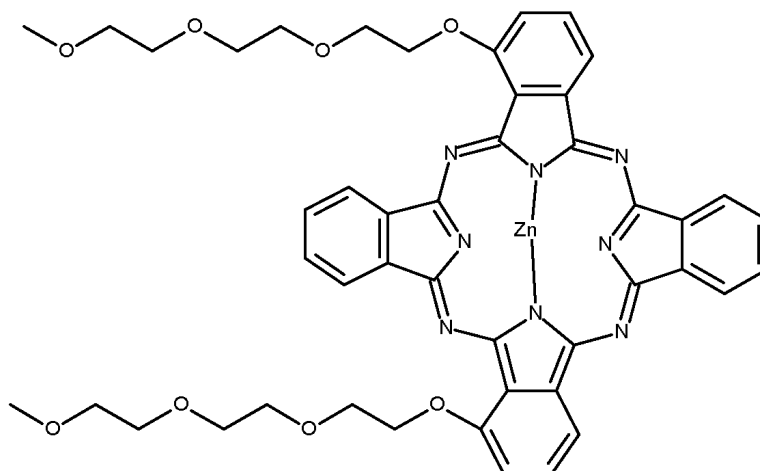
Se suspenden 2,9 g (10 mmol) de derivado de ftalonnitrilo intermedio 2a del Ejemplo 2 en 10 ml de 1-pentanol. Bajo agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, se añaden 1,52 g (1,46 ml, 10 mmol) de DBU y 0,4 g (3 mmol) de tricloruro

de aluminio anhidro. La mezcla de reacción se somete luego a reflujo durante 24 horas, se enfría a 20 °C y se trata como se describe en el procedimiento 2).

Rendimiento: 2 g de producto en bruto, sólido verde oscuro.

UV_{vis}: $\lambda_{\text{máx}}$ = 670 nm.

5 Ejemplo 20



Se suspenden 0,7 g (2,4 mmol) de intermedio 2a del ejemplo 2, 0,31 g (2,4 mmol) de ftalonitrilo, 0,16 g (1,2 mmol) y 0,73 g (4,8 mmol) de DBU en 12 ml de 1-pentanol. La mezcla de reacción agitada se calienta a 135 °C y se mantiene a esta temperatura durante 12 horas. La mezcla de reacción se enfría a 20 °C. El producto formado se filtra y se seca a alto vacío. Rendimiento: 0,7 g de un sólido verde azulado.

UV_{vis}: $\lambda_{\text{máx}}$ = 686 nm.

Ejemplos de aplicaciones

Para evaluar las propiedades de fotoblanqueantes, las manchas de telas comerciales (Tea CFT C-BC₀₃, Tea Empa167, Coffee WFK 10K, Coffee CFT C-BC₀₂, Red Wine Empa114) se lavaron en un Linitest con detergente en presencia y ausencia del fotocatalizador seguido de exposición posterior a la luz. Las condiciones de lavado fueron: lavado 3 veces, 0,2 g de detergente ECE77 sin abrillantador óptico, proporción de licor 13:1 (100 ml de licor), 15 min, 30 °C, 10,0 g de algodón de lastre Renforce 1-3005, 2,5 g de tejido teñido. Los compuestos de ensayo se añadieron en forma de líquido diluido al licor de lavado. Después de cada ciclo de lavado, los tejidos se enjuagaron durante 5 minutos a 30 °C con 200 ml de agua, se centrifugaron y se plancharon. Posteriormente, para cada ciclo los tejidos se colocaron en un plato de porcelana y se expusieron en estado húmedo durante 120 minutos a una lámpara de wolframio de 100 W (campana de radiación construida internamente con una intensidad de luz controlada de ~ 17.000 Lux, medida con un medidor de lux digital Voltcraft MS1300 en la posición del tejido). El efecto del fotocatalizador podría evaluarse directamente mediante comparación visual de las muestras lavadas en presencia y ausencia del respectivo compuesto de prueba (ambas muestras expuestas a condiciones de iluminación similares) o haciendo referencia a los respectivos espectros de reflexión de los tejidos. La intensidad de la mancha normalmente se reducía al aumentar el tiempo de exposición a la luz y el número de ciclos. Los tejidos se evaluaron instrumentalmente con un espectrómetro de reflexión Datacolor Modelo Tipo SF500 antes del primer lavado y después de cada ciclo subsiguiente. Cada mancha se midió cuatro veces en diferentes puntos del tejido, y las lecturas obtenidas se promediaron posteriormente. A partir de los datos de reflexión, se obtuvieron los valores de luminosidad Y así como las lecturas sobre L*, a*, b*. Los datos se expresaron en un valor $\Delta\Delta Y$, que se obtuvo restando la lectura Y respectiva sobre cada mancha antes del lavado y después del lavado/iluminación. Además, las lecturas se corrigieron por el efecto blanqueante sobre la mancha de solo el lavado e iluminación sin presencia de fotocatalizador. Por lo tanto, para eliminar el efecto blanqueante de fondo sobre cada mancha, se calcularon los valores corregidos para $\Delta\Delta Y$. Como consecuencia, ahora eran posibles las comparaciones entre series y diferentes manchas. Para obtener resultados de prueba representativos, véase a continuación (cuanto mayor sea el valor, más efecto de blanqueamiento se observa. Para la discriminación visual de las muestras, se requieren valores de $\Delta\Delta Y > 1-2$)

Tabla 1: Efectos fotoblanqueantes después de 3 ciclos de lavado en Tea Empa 167

	Tea Empa 167
Ejemplo n.º	$\Delta\Delta Y$
1	7,5
2	6,8
3	4,8
4	4,8
6	3,6
8	2,7
10	4,1
11	3,4
12	2,5
13	4,7
14	4,1

Tabla 2: Efectos fotoblanqueantes después de 3 ciclos de lavado en Coffee WFK 10K

	Coffee WFK 10K
Ejemplo n.º	$\Delta\Delta Y$
2	2,0
8	2,1
20	3,7

5

Tabla 3: Efectos fotoblanqueantes después de 3 ciclos de lavado en Coffee CFT C-BC-02

	Coffee CFT C-BC-02
Ejemplo n.º	$\Delta\Delta Y$
1	3,7
2	3,6
3	3,0
7	3,1

	Coffee CFT C-BC-02
Ejemplo n.º	$\Delta\Delta Y$
8	2,7
9	2,3
10	3,9
20	2,2

Tabla 4: Efectos fotoblanqueantes después de 3 ciclos de lavado en Red Wine Empa 114

	Red Wine Empa 114
Ejemplo n.º	$\Delta\Delta Y$
1	2,7
2	3,1
4	2,4
5	3,5
8	4,0
9	2,7
10	7,0
20	4,1

Mancha de tejidos

5 Como método de prueba general, se colocaron 0,5 g de la formulación de lavandería líquida probada directamente en una muestra de 10 g de algodón Renforce 1-3005 (área de 5 cm de diámetro en forma redonda en el centro de la muestra) y se dejaron sin tocar durante 30 minutos de exposición. Posteriormente, las muestras se sometieron a un ciclo de Linitest convencional (las condiciones se muestran más arriba). El efecto de manchado se pudo evaluar directamente mediante la comparación visual de las muestras. Además, cada mancha y también el tejido circundante no tratado se evaluaron instrumentalmente como se ha descrito anteriormente y la diferencia en ambos puntos de datos se expresó en unidades ΔE . La diferencia visual sobre la mancha y en el fondo debe ser la menor posible. Para resultados de prueba representativos véase a continuación (cuanto mayor sea el valor, más efecto de tinción se observa. Para la discriminación visual de la mancha del tejido blanco circundante, se requieren valores de $\Delta E > 1$. Para todos los compuestos probados, se encuentran valores de $\Delta E < 1$ y por lo tanto representan la propiedad que no mancha.

15 Tabla 5: Propiedades de manchado del tejido después de 30 minutos de tiempo de exposición

	Manchado de tejido blanco después del lavado
Ejemplo n.º	ΔE
2	0,71

	Manchado de tejido blanco después del lavado
Ejemplo n.º	ΔE
3	0,80
4	0,79
5	0,79
6	0,72
11	0,89
12	0,85
13	0,83
14	0,80
15	0,80
16	0,66
17	0,73

Acumulación después de múltiples ciclos de lavado

5 Las condiciones de lavado fueron: lavado 3 veces, 0,2 g de detergente ECE77 sin abrillantador óptico, proporción de licor 13:1 (licor de 100 ml), 15 min, 30 °C, 10,0 g de algodón de lastre Renforce 1-3005. Los compuestos de ensayo se añadieron en forma de líquido diluido al licor de lavado. Después de cada ciclo de lavado, los tejidos se enjuagaron durante 5 minutos a 30 °C con 200 ml de agua, se centrifugaron y se plancharon. Los tejidos se evaluaron instrumentalmente con un espectrómetro de reflexión Datacolor Modelo Tipo SF500 antes del primer lavado y después de cada ciclo subsiguiente. Cada muestra de tejido se midió cuatro veces en diferentes puntos del tejido, y las lecturas obtenidas se promediaron posteriormente. A partir de las lecturas de datos de reflexión en L^* , se obtuvieron a^* , b^* y se expresaron en valores de ΔE . Para obtener resultados de prueba representativos, véase más abajo (cuanto mayor sea el valor, más efecto de manchado se observa. Para la discriminación visual del tejido blanco de referencia sin aditivos son necesarios valores de $\Delta E > 1$. Se encontraron valores de $\Delta E < 1$ para todos los compuestos probados y, por lo tanto, no se observa acumulación visual.

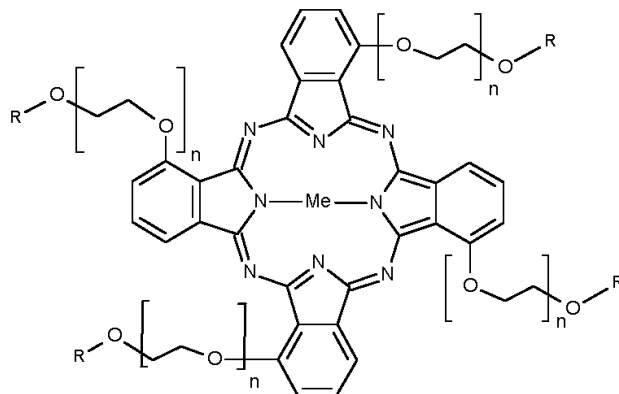
Tabla 6: Datos de acumulación después de lavar 10 veces

	Lavado 10 veces
Ejemplo n.º	ΔE hasta aditivo cero
2	0,44
4	0,90
5	0,82
11	0,35
12	0,74

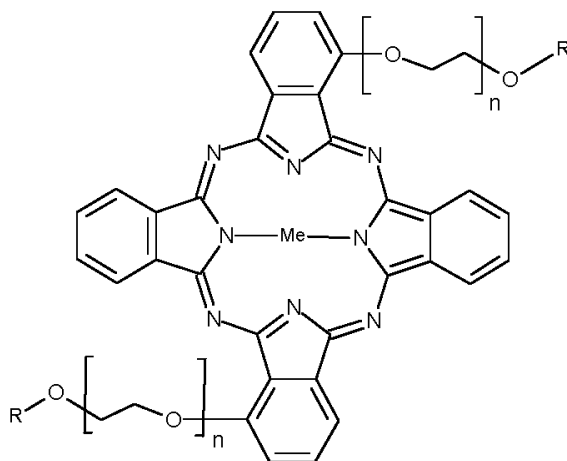
	Lavado 10 veces
Ejemplo n.º	ΔE hasta aditivo cero
13	0,63
14	0,55
15	0,41
16	0,47
17	0,42

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto orto-sustituido de fórmula la o lb y sus isómeros posicionales como agente fotoblanqueante para la eliminación de manchas y suciedad en materiales textiles



(1a)



(1b)

5

en las que

Me es Zn o Al-X,

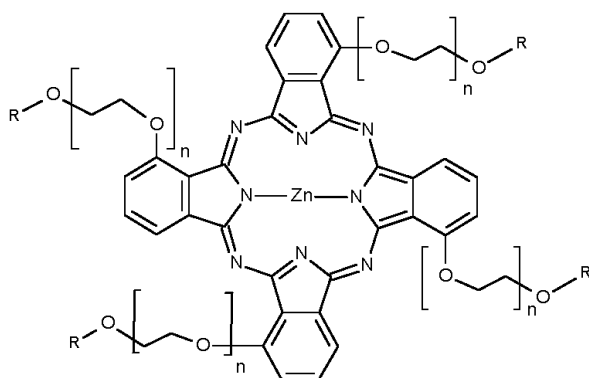
X es halógeno, OH u O-CH₂-CH₂-OR,

R es H o alquilo C₁-C₈, preferiblemente CH₃ y

10

n es un número de 1 a 80.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente fotoblanqueante tiene la fórmula (1a)



(Ia)

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que n es un número de 7 a 70, preferiblemente de 7 a 40.
4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, en el que el compuesto de fórmula Ia o Ib se usa en el contexto de un proceso acuoso de limpieza, lavado o blanqueamiento.
5. Una composición detergente, de limpieza, lavado o blanqueante que comprende
- I) del 1 al 50 % en peso, basado en el peso total de la composición, A) de al menos un tensioactivo aniónico y/o B) de un tensioactivo no iónico,
 - II) del 0 al 70 % en peso, basado en el peso total de la composición, C) de al menos una sustancia aditiva,
 - III) 0-99 % en peso, basado en el peso total de la composición, D) de al menos un peróxido y/o una sustancia formadora de peróxido,
 - IV) E) al menos del 0,001 % al 10 % basado en el peso total de la composición de al menos un compuesto de fórmula (Ia) o (Ib) como se define en la reivindicación 1 a 3,
 - V) del 0-20 % en peso, basado en el peso total de la composición, de al menos un aditivo adicional, y
 - VI) agua que suma el 100 % en peso, basado en el peso total de la composición.
6. Un gránulo que comprende
- a) del 1-99 % en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un compuesto de fórmula (Ia) o (Ib) como se define en la reivindicación 1 a 3,
 - b) del 1-99 % en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un aglutinante,
 - c) del 0-20 % en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un material encapsulante,
 - d) del 0-20 % en peso, basado en el peso total del gránulo, de al menos un aditivo adicional y
 - e) del 0-20 % en peso basado en el peso total del gránulo, de agua, con los componentes que suman un total del 100 %.
7. Una composición en forma líquida que comprende
- (a) del 0,01-95 % en peso, preferiblemente del 1-80 % en peso, más preferiblemente del 5-70 % en peso de un compuesto de ftalocianina de fórmula (Ia) o (Ib) como se define en la reivindicación 1 a 3, basado en el peso total de la formulación líquida,
 - (b) del 5-99,99 % en peso, preferiblemente del 20-99 % en peso, más preferiblemente del 30-95 % en peso, basado en el peso total de la formulación líquida, de al menos un disolvente
 - (c) del 0-30 % en peso de un tensioactivo aniónico o no iónico, basado en el peso total de la formulación líquida y

(d) del 0-10 % en peso, preferiblemente del 0-5 % en peso, más preferiblemente del 0-2 % en peso, basado en el peso total de la formulación líquida, de al menos un aditivo adicional,

con los componentes que suman a un total del 100 %.

5 8. Una composición o gránulo de acuerdo con la reivindicación 5, 6 o 7, que se usa para el tratamiento de un material textil.

9. Un proceso para eliminar manchas y suciedad de materiales textiles que comprende las etapas de:

a) tratar un material textil con una composición detergente, de limpieza, lavado o blanqueante que comprende al menos un compuesto de fórmula (Ia) o (Ib) de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3;

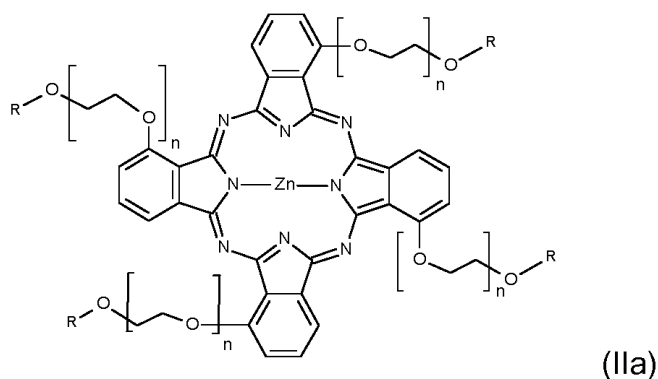
b) exponer el material textil tratado a radiación actínica;

10 c) enjuagar o lavar el material textil.

10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la composición detergente, de limpieza, lavado o blanqueante es una composición como se describe en la reivindicación 5.

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que la radiación actínica comprende radiación UV con una longitud de onda de 670 nm a 750 nm.

15 12. Un compuesto orto-sustituido de fórmula IIa y sus isómeros posicionales



en la que R es H o CH₃ y

n es un número de 7 a 70, preferiblemente de 7 a 40, más preferiblemente de 7 a 25.