

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 836**

51 Int. Cl.:

C09B 56/14 (2006.01)

D06L 3/12 (2006.01)

C11D 3/42 (2006.01)

D06P 5/13 (2006.01)

C09B 29/30 (2006.01)

C09B 33/048 (2006.01)

C09B 29/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2008 E 08854339 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2013 EP 2222792**

54 Título: **Proceso de matización mejorado**

30 Prioridad:

26.11.2007 EP 07121479

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

24.04.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**KRAMER, HANS;
BACHMANN, FRANK;
DOSENBACH, CHRISTOF;
JEEVANATH, MINI;
ROENTGEN, GEORG;
KÄSER, ADOLF y
BASLER, ROGER, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 401 836 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

Proceso de matización mejorado.

La presente invención se relaciona con nuevos compuestos, los cuales son combinaciones moleculares de ftalocianina y material colorante mono-azo enlazados a través de grupos enlazantes específicos y con un proceso para su preparación. Aspectos adicionales son un proceso mejorado de matización para materiales textiles y también composiciones de matización que utilizan estos compuestos.

Un método empleado frecuentemente en la decoloración y blanqueamiento es el uso de colorantes violeta o azules concurrentemente con el fin de mejorar el efecto de decoloración y blanqueamiento. Si tal colorante se utiliza en conjunción con un agente blanqueador fluorescente, este puede servir para dos propósitos diferentes. Por un lado, es posible alcanzar un incremento en el grado de blancura compensando el amarillamiento de la tela, caso en el cual el matiz blanco producido por el agente blanqueador fluorescente sobre la tela se retiene sustancialmente. Por otro lado, el objetivo puede ser efectuar con el colorante en cuestión un cambio en el matiz del efecto blanco producido por el agente blanqueador fluorescente sobre la tela. Es posible entonces ajustar el matiz deseado al efecto blanco.

Se conocen procesos de matización de materiales tales como papel y telas textiles en la DE 3125495.

Estos procesos de matización divulgados utilizan una mezcla física de un fotocatalizador y un material colorante, los cuales no son adecuados para uso regular en formulaciones detergentes o suavizantes, porque los materiales colorantes se acumulan con cada uso y después de unos pocos usos las telas están coloreadas.

Adicionalmente, el uso de una mezcla de dos componentes requiere siempre la relación apropiada de los dos componentes.

Para superar el problema de acumulación la WO 2006/024612 sugiere una combinación molecular de un fotocatalizador y un material colorante. Se divulga una amplia variedad de fotocatalizadores y clases de materiales colorantes. Las combinaciones específicas divulgadas en la WO 2006/024612, sin embargo, tienen aún la desventaja de que se presente una acumulación significativa y que el conjugado colorante no es fotodegradado lo suficientemente rápido.

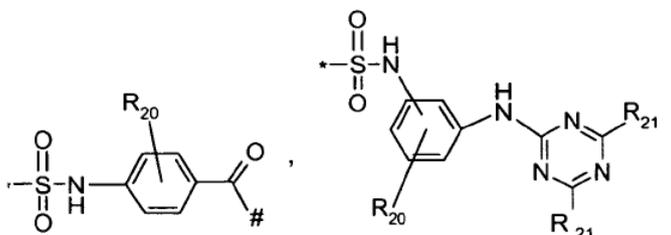
Sorprendentemente se ha encontrado ahora que cuando la ftalocianina es una ftalocianina sulfonada y el material colorante enlazado a la misma es un material colorante mono-azo enlazado a través de un grupo enlazante específico, la fotodegradación sucede lo suficientemente rápido para que no se presente formación de color en la tela tratada, incluso después de un tratamiento repetido. El proceso de matización mejorado utilizando estos compuestos tiene también una eliminación mejorada sobre las telas. Los nuevos compuestos también son fotocatalizadores altamente eficientes por absorción de luz y transferencia de energía adicionales a la parte de ftalocianina de la molécula.

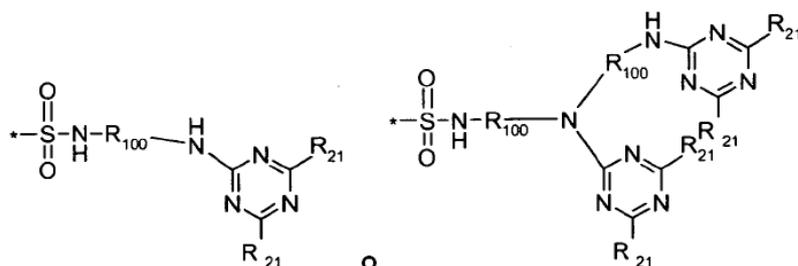
Un aspecto de la invención es un compuesto de ftalocianina de Zn-, Ca-, Mg-, Na-, K-, Al-, Si-, Ti-, Ge-, Ga-, Zr-, In- o Sn- de la fórmula (1) (PC)-L-(D) (1) al cual se une al menos un material colorante mono-azo a través de un enlace covalente a través de un grupo enlazante L en donde

PC el sistema de anillo de ftalocianina que contiene el metal;

D es el radical de un material colorante mono-azo; y

L es un grupo





en donde

R₂₀ es hidrógeno, C₁-C₈alquilo, C₁-C₈alcoxi o halógeno;

R₂₁ es independientemente D, hidrógeno, OH, Cl o F, con la condición de que al menos uno es D;

5 R₁₀₀ es C₁-C₈alquileo

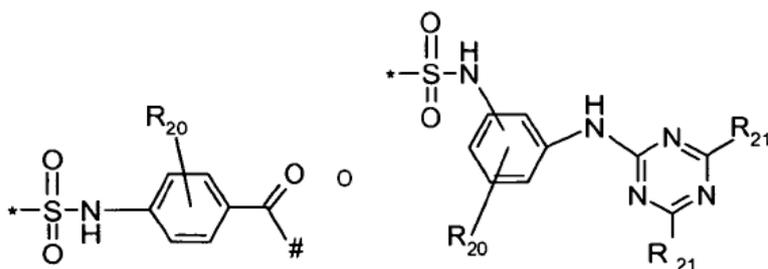
* es el punto de unión de PC;

es el punto de unión del colorante.

10 En una realización específica la invención es un compuesto de ftalocianina de Zn-, Ca-, Mg-, Na-, K-, Al, Si-, Ti-, Ge-, Ga-, Zr-, In- o Sn- de fórmula (1) (PC)-L-(D) (1) al cual está enlazado al menos un material colorante mono-azo a través de un enlace covalente mediante un grupo L en donde

PC es el sistema de anillo ftalocianina que contiene el metal;

D es el radical de un material colorante mono-azo; y L es un grupo



en donde

15 R₂₀ es hidrógeno, C₁-C₈alquilo, C₁-C₈alcoxi o halógeno;

R₂₁ es independientemente D, hidrógeno, OH, Cl o F, con la condición de que al menos uno es D;

* es el punto de unión de PC;

es el punto de unión del colorante.

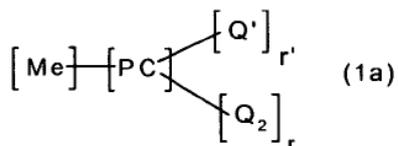
20 C₁-C₈alquilo es alquilo lineal o ramificado, por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo o isopropilo.

C₁-C₈alcoxi es lineal o ramificado, por ejemplo metoxi, propoxi o octoxi.

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

C₁-C₈alquileo es, por ejemplo, metileno, etileno, propileno, butileno o pentileno lineal o ramificado.

Por ejemplo el compuesto de la fórmula 1 es de la fórmula (1a)



en la cual

PC es el sistema de anillo ftalocianina que contiene el metal,

Me es Zn; Ca; Mg; Na; K; Al-Z₁; Si(IV)-(Z₁)₂; Ti(IV)-(Z₁)₂; Ge(IV)-(Z₁)₂; Ga(III)-Z₁; Zr(IV)-(Z₁)₂; In(III)-Z₁ o Sn(IV)-(Z₁)₂

- 5 Z₁ es un ión alcanolato; un ión hidroxilo; R₀COO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; R₀SO₃⁻; SO₄²⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻; I⁻; ión citrato; ión tartrato o ión oxalato, en donde R₀ es hidrógeno; o alquilo C1-C18 no sustituido;

r es 0; 1; 2; 3 o 4;

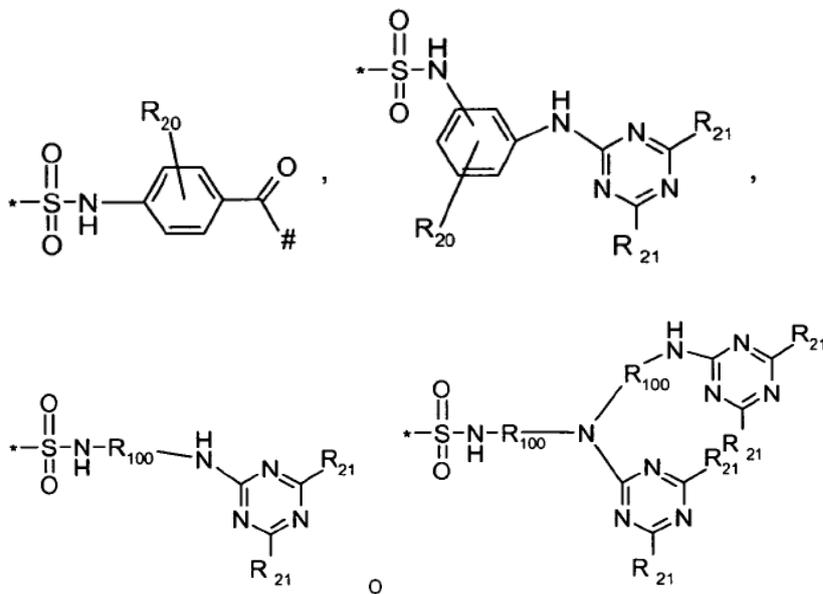
r' es 1; 2; 3 o 4;

- 10 cada Q₂ es independientemente uno de otro -SO₃ - M₊ o un grupo -(CH₂)_m-COO- M₊; en donde M₊ es H₊, un ión de metal alcalino o el ión amonio y m es 0 o un número de 1 a 12;

cada Q' es independientemente uno de otro una unidad estructural de fórmula -L-D en donde

D es el radical de un material colorante mono-azo; y

L es un grupo



15

en donde

R₂₀ es hidrógeno, C₁-C₈alquilo, C₁-C₈alcoxi o halógeno;

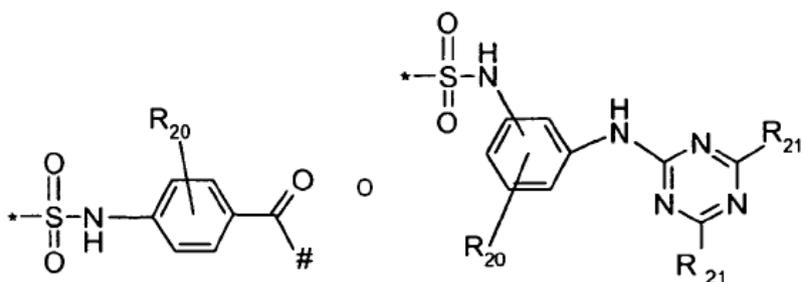
R₂₁ es independientemente D, hidrógeno, OH, Cl o F, con la condición de que al menos uno es D;

R₁₀₀ es C₁-C₈alquilenio

- 20 * es el punto de unión de PC,

es el punto de unión de D.

Preferiblemente L es un grupo

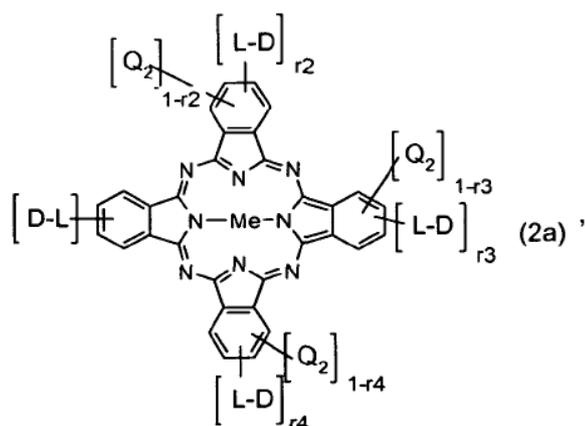


Preferiblemente la suma de r y r' es de 2 a 6, más preferiblemente la suma es de 2 a 4.

Preferiblemente, Me es Zn, AlZ_1 , $Si(IV)-(Z_1)_2$ o $Ti(IV)-(Z_1)_2$, en donde Z_1 tiene los significados como se definieron más arriba.

- 5 More preferiblemente, Me es Zn, AlZ_1 , $Si(IV)-(Z_1)_2$ o $Ti(IV)-(Z_1)_2$, en donde Z_1 es cloro, flúor, bromo o hidroxilo. Se da preferencia particular a Zn.

En una realización preferida de la invención el compuesto de la fórmula (1) es de fórmula (2a)



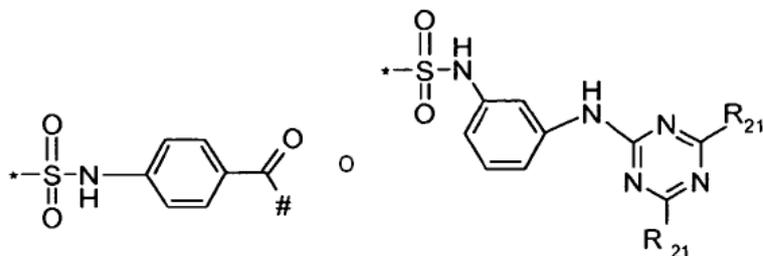
en donde

- 10 Me es Zn, AlZ_1 , $Si(IV)-(Z_1)_2$ o $Ti(IV)-(Z_1)_2$, en donde Z_1 es cloruro, fluoruro, bromo o hidroxilo;

cada Q_2 es independientemente uno de otro $-SO_3^- M_+$ o un grupo $-(CH_2)_m-COO^- M_+$; en donde M_+ es H_+ , un ión de metal alcalino o el ión amonio y m es 0 o un número de 1 a 12;

D es el radical de un material colorante;

L es un grupo



15

en donde

R_{21} es independientemente D, hidrógeno, OH, Cl o F con la condición de que al menos uno es D;

* es el punto de unión de PC,

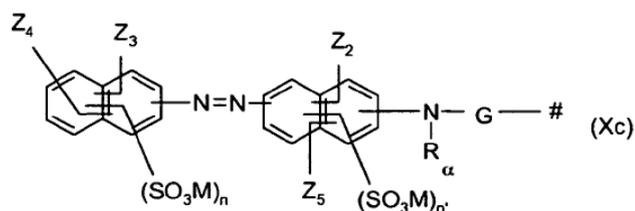
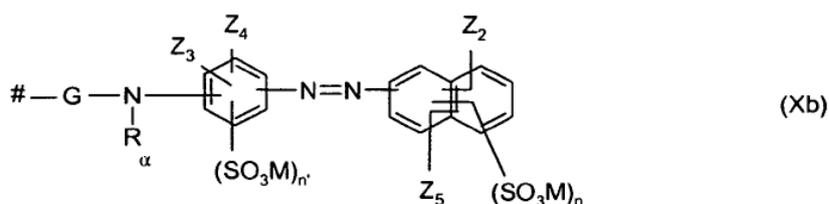
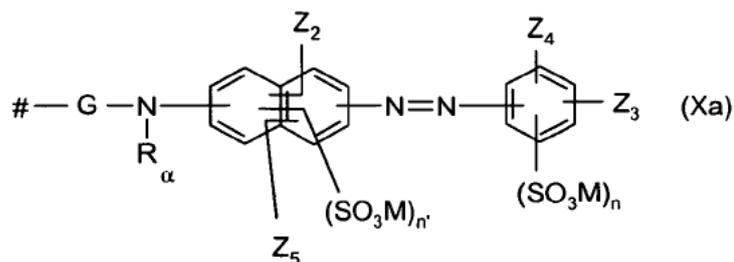
es el punto de unión de D;

r_2 es 0 o 1,

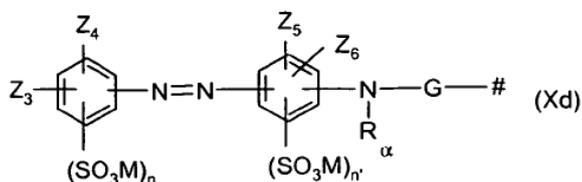
r_3 es 0 o 1, y

5 r_4 es 0 o 1.

Por ejemplo cada D es independientemente uno de otro un radical de material colorante de las fórmulas Xa, Xb, Xc o Xd



10



en donde

marca el enlace al grupo puente L,

15

R_α es hidrógeno; alquilo C1-C4 no sustituido, lineal o ramificado; alquilo C1-C4 lineal o ramificado, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carb-C1-C4alcoxi, C1-C4alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; arilo no sustituido o arilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carb-C1-C4alcoxi, C1-C4alcoxi y C1-C4alquilo,

20

Z_2 , Z_3 , Z_4 , Z_5 y Z_6 son independientemente uno de otro hidrógeno; alquilo C1-C4 no sustituido, lineal o ramificado; alquilo C1-C4 lineal o ramificado, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO_3H , $-NH_2$, carboxilo, carb-C1-C4alcoxi, C1-C4alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi no sustituido, lineal o ramificado o alcoxi C1-C4 lineal o ramificado, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el

5 grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; halógeno; OH; SO₂CH₂CH₂SO₃H; NO₂; COOH; COOC₁-C₄alquilo; NH₂; NHC₁-C₄alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₄alquilo, CN o COOH; N(C₁-C₄alkil)C₁-C₄alquilo, en donde los grupos alquilo pueden estar sustituidos uno independientemente del otro por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₄alquilo, CN y COOH; NH-arilo; NHarilo, en donde el arilo está sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo y C₁-C₄alcoxi; NHCOC₁-C₄alquilo o NHCOOC₁-C₄alquilo,

10 G es un enlace directo; COOC₁-C₄alquilenos; arileno no sustituido; arileno el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alcoxi y C₁-C₄alquilo; alquilenos alquilenos C₁-C₄ o C₁-C₄-alquilenos el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alcoxi y C₁-C₄alquilo; o -CO-arileno,

n es 0;1; 2 o 3,

15 n' es 0; 1 o 2,

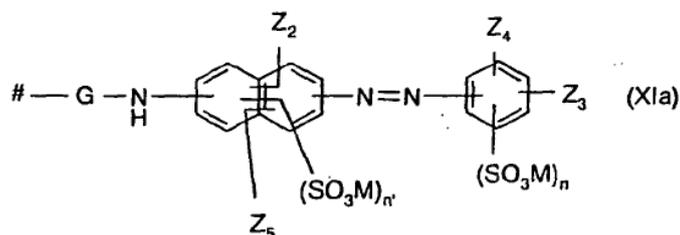
cada M es independientemente uno de otro hidrógeno; un ión de metal alcalino o un ión amonio.

Los sustituyentes en los grupos naftilo, cuando no están enlazados a un átomo de carbono individual pueden estar enlazados a cualquier anillo del radical naftilo. Esto es expresado por la línea horizontal que pasa a través de ambos anillos en, por ejemplo, en la fórmula estructural Xa, Xb y Xc.

20 Por ejemplo C₁-C₄alquilenos es metileno, etileno, propileno o butileno.

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

Preferiblemente cada D es independientemente uno de otro un radical de material colorante de las fórmulas Xla, Xlb, Xlc o Xld



25 en donde

marca el enlace al grupo puente L,

30 Z₂ es alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alquilo, fenilo, naftilo y piridilo o OH,

35 Z₃ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NHC₁-C₂alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₂alquilo, CN o COOH; NHCOC₁-C₂alquilo o NHCOOC₁-C₂alquilo,

40 Z₄ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NHC₁-C₂alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₂alquilo, CN o COOH; NHCOC₁-C₂alquilo o NHCOOC₁-C₂alquilo,

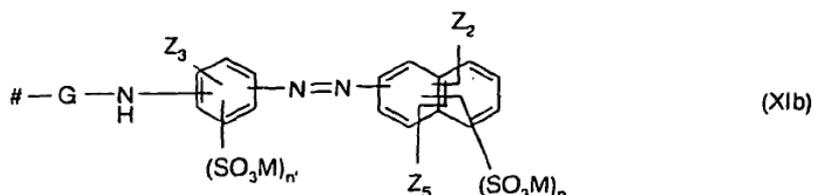
Z₅ es hidrógeno; alquilo C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo;

5 G es un enlace directo; COOC₁-C₂alquileo; arileno no sustituido; arileno el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo; alquileo C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alquileo el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo,

n es 0, 1, 2 o 3,

10 n' es 0, 1 o 2,

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



en donde

marca el enlace al grupo puente L,

15 Z₂ es alquilo C1-C2 no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alquilo, fenilo, naftilo y piridilo o OH,

20 Z₃ es hidrógeno; alquilo C1-C2 no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NHC₁-C₂alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₂alquilo, CN o COOH; NHCOC₁-C₂alquilo o NHCOOC₁-C₂alquilo,

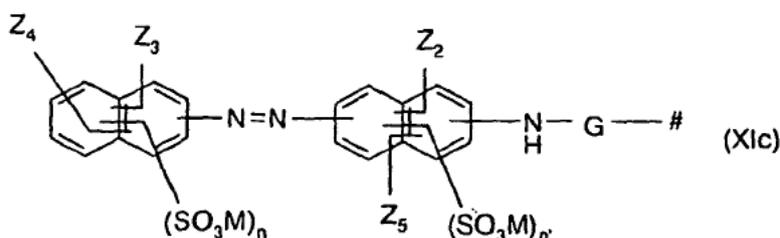
25 Z₅ es hidrógeno; alquilo C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo;

30 G es un enlace directo; COOC₁-C₂alquileo; arileno no sustituido; arileno el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo; alquileo C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alquileo el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo,

n es 0, 1; 2 o 3,

n' es 0, 1 o 2,

35 cada M es independientemente uno de otro hidrógeno; Na⁺ o K⁺;



en donde

marca el enlace al grupo puente L,

5 Z_2 es hidrógeno; alquilo C1-C2 no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂,

10 Z_3 es hidrógeno; alquilo C1-C2 no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NHC₁-C₂alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₂alquilo, CN o COOH; NHCOC₁-C₂alquilo o NHCOOC₁-C₂alquilo,

15 Z_4 es hidrógeno; alquilo C1-C2 no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NHC₁-C₂alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₂alquilo, CN o COOH; NHCOC₁-C₂alquilo o NHCOOC₁-C₂alquilo,

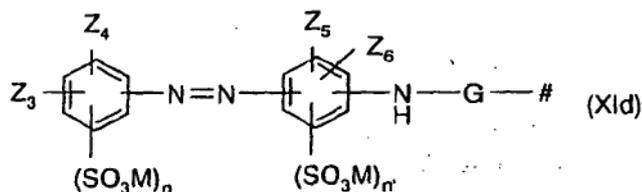
20 Z_5 es hidrógeno; alquilo C1-C2 no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; NO₂,

25 G es un enlace directo; COOC₁-C₂alquileo; arileno no sustituido; arileno el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo; alquileo C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alquileo el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo,

30 n es 0, 1; 2 o 3,

n' es 0, 1 o 2,

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



35 en donde

marca el enlace al grupo puente L,

5 Z₃ es hidrógeno; alquilo C1-C2 no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; SO₂CH₂CH₂SO₃H; o NO₂,

10 Z₄ es alquilo C1-C2 no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; SO₂CH₂CH₂SO₃H; o NO₂,

15 Z₅ es hidrógeno; alquilo C1-C2 no sustituido; C₁-C₂ alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NHC₁-C₂alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₂alquilo, CN o COOH; NHCOC₁-C₂alquilo o NHCOOC₁-C₂alquilo,

20 Z₆ es alquilo C1-C2 no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; o NO₂,

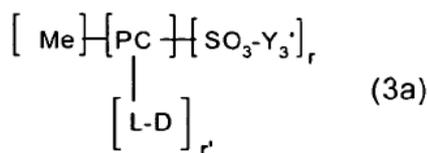
25 G es un enlace directo; COOC₁-C₂alquilenos; arileno no sustituido; arileno el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo; alquilenos C1-C2 no sustituido o C₁-C₂-alquilenos el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo,

n es 0, 1; 2 o 3,

n' es 0, 1 o 2,

cada M es independientemente uno de otro hidrógeno; Na⁺ o K⁺.

Compuestos de ftalocianina particularmente preferidos tienen la fórmula (3a),



30

en la cual

PC, L y D son como se definió anteriormente (incluyendo las preferencias),

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

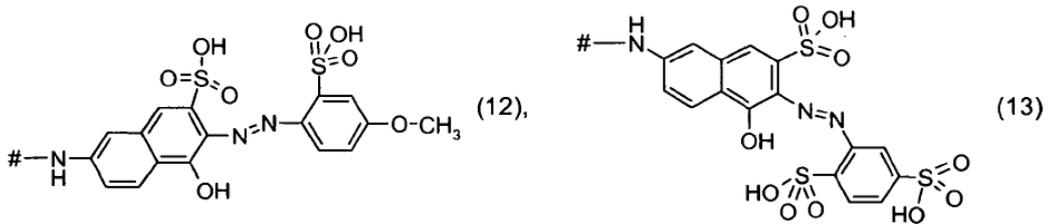
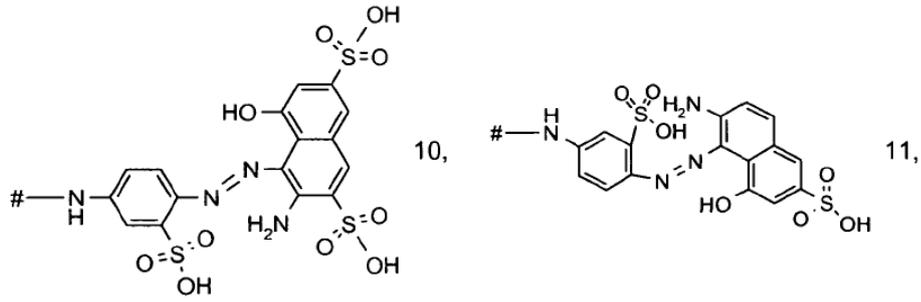
Y₃' es hidrógeno; un ión de metal alcalino o un ión amonio, y

35

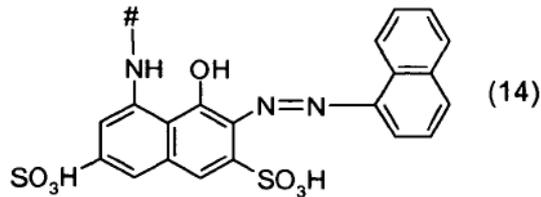
r es cualquier número de 0 a 4, preferiblemente cualquier número de 1 a 4,

r' es cualquier número de 1 a 4.

Radicales de material colorante individuales particularmente adecuados D son de las fórmulas 10, 11, 12, 13 o 14



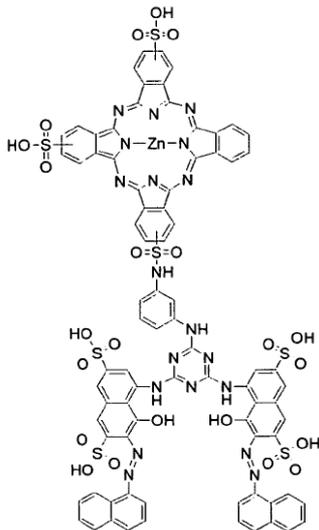
o



5 L. donde # marca el enlace al grupo de puente

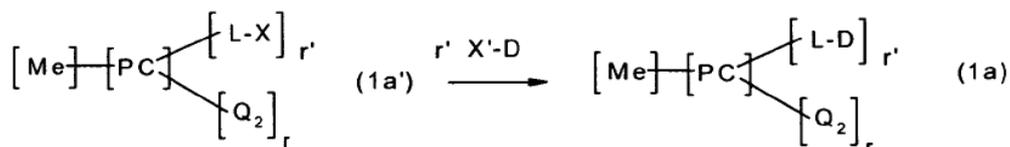
Los grupos de ácido sulfónico de los colorantes representados por $-SO_3H$ también pueden estar en la forma de sus sales, en particular de sales de metales alcalinos, tales como sales de Na, K o Li o como sales de amonio. Se abarcan también mezclas de los ácidos libres y de las sales correspondientes.

10 Una ftalocianina individual particularmente adecuada se representa mediante la fórmula en donde el grado de sulfonación está entre 2 y 3 en el anillo de ftalocianina.



Dependiendo del valor de pH del medio los grupos de ácido sulfónico del anillo de ftalocianina así como los grupos del material colorante pueden estar más o menos disociados.

Una realización adicional de la presente invención se relaciona con un proceso para producir compuestos de la fórmula (1a)



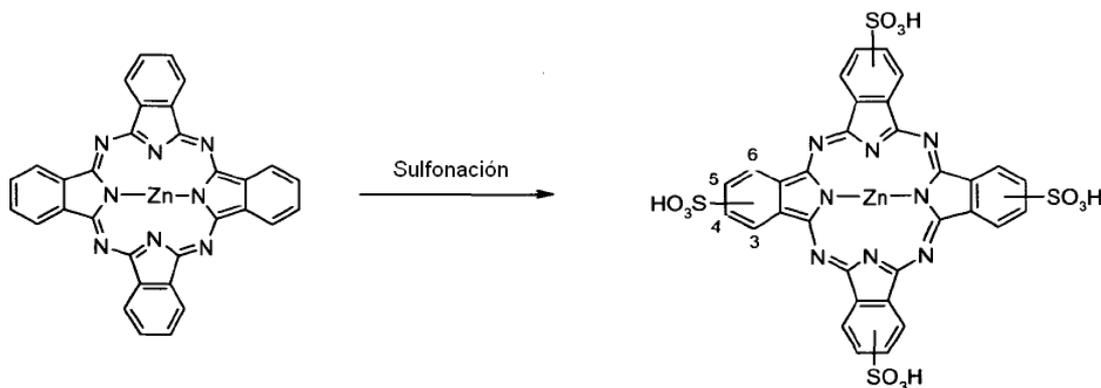
5 en donde X y X' es un grupo saliente y todos los demás sustituyentes tienen el significado como se definió anteriormente, incluyendo todas las preferencias y definiciones.

10 Para la síntesis de las ftalocianinas de metales, pueden seguirse dos rutas diferentes: bien sea la síntesis inicial de un derivado de ftalocianina libre de metal y subsecuente complejamiento con una sal de metal o la síntesis de un sistema de anillo de ftalocianina a partir de un precursor bencenoide simple por incorporación concomitante del ión metálico.

15 Los sustituyentes pueden ser introducidos antes o después de la formación del sistema de anillo de ftalocianina. En el primer caso, esto lleva a derivados y sustituyentes en todos los cuatro anillos, mientras que en último caso el grado de sustitución será variable.

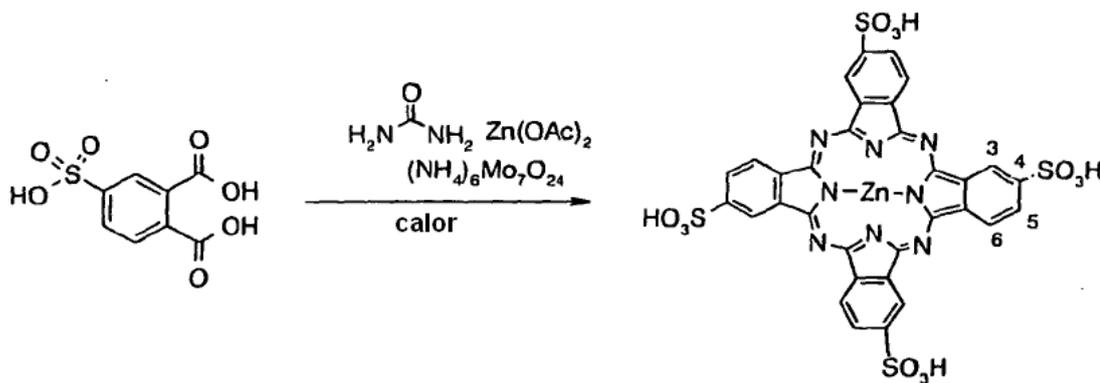
Mediante la introducción de sustituyentes adecuados, pueden obtenerse ftalocianinas solubles en agua después de procedimientos conocidos (DE1569783, DE1569729, DE2021257, DE1794298). La síntesis y uso de tales ftalocianinas metálicas para el uso como fotoactivadores también son conocidos (DE0081462 y las referencias citadas en el mismo).

20 Un método adecuado para obtener ftalocianina soluble en agua es la introducción de grupos sulfonato. La introducción puede hacerse, por ejemplo, mediante sulfonación de la ftalocianina de metal no sustituida.

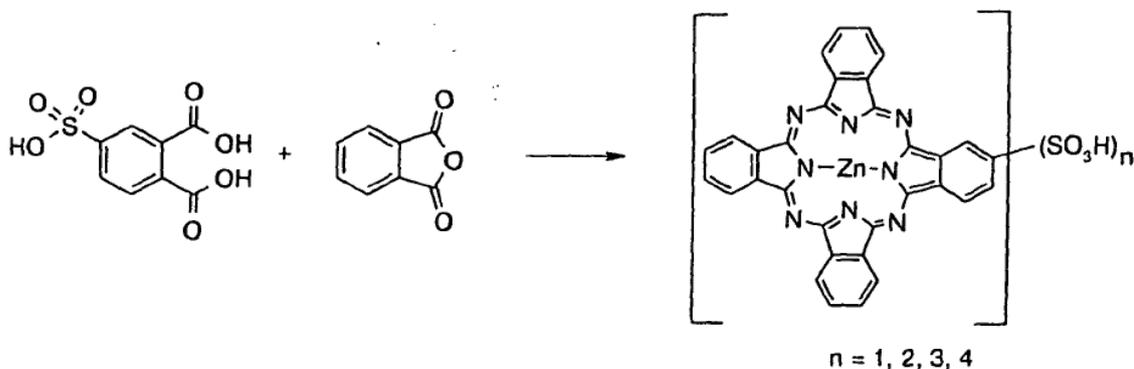


25 En general, las ftalocianinas sulfonadas no son sustancias puras, sino mezclas complejas de isómeros posicionales diferentes. El grupo SO_3H - puede estar localizado en las posiciones 3, 4, 5 o 6. También el grado de sulfonación es variable y normalmente no se numera con enteros. Por ejemplo, una sal tetrasódica de la ftalocianina de zinc puede prepararse después de un procedimiento conocido [J. Griffiths et al., Dyes and Pigments, Vol 33, 65-78 (1997) y literatura citada en la misma].

La posición de la sulfonación se determina mediante el ácido ftálico correspondiente. Si se usa ácido 4-sulfotálico, se obtiene una ftalocianina de metal tetrasulfonada con grupos ácido sulfónico exclusivamente en la posición 4 o 5.



El contenido de grupos de ácido sulfónico puede ajustarse por la adición de ácido ftálico. Por lo tanto con este proceso de fusión se pueden preparar derivados de ftalocianina de zinc sulfonados que tienen un grado de sulfonación entre DS = 1 - 4.



5

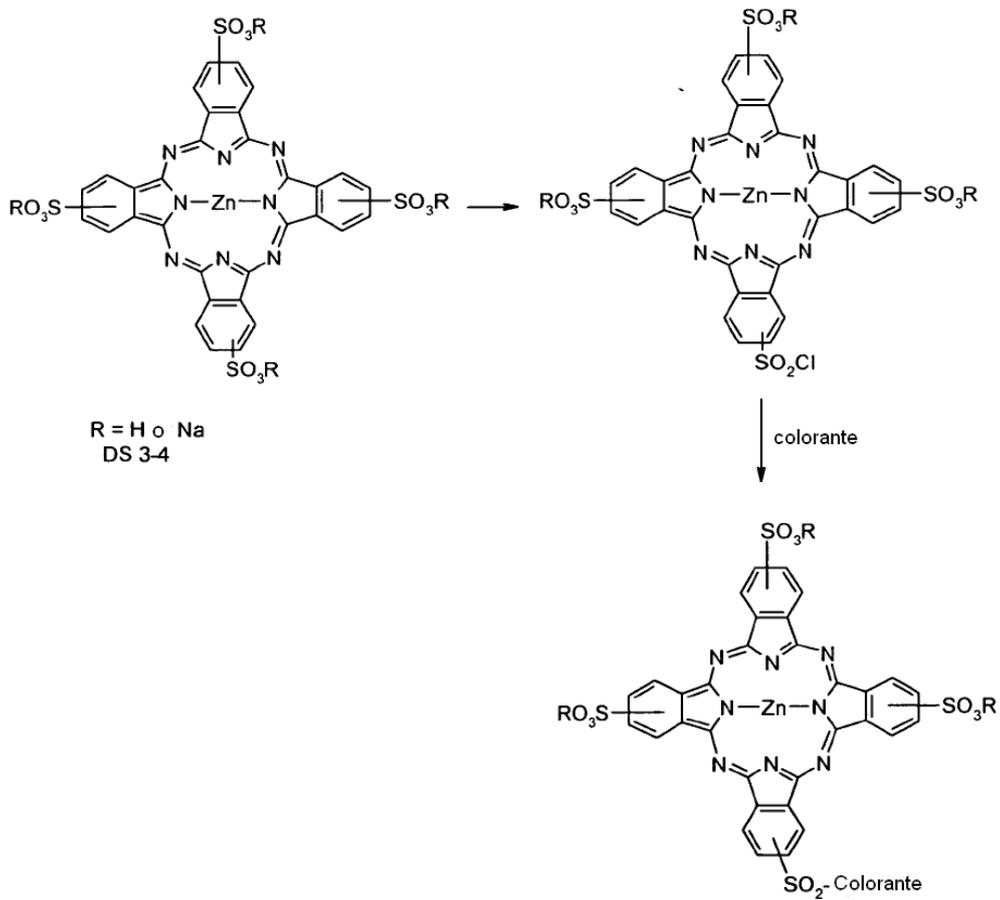
En la presente solicitud, una molécula de ftalocianina está siendo enlazada a través de enlaces covalentes con una molécula de colorante mono-azo a través de grupos enlazantes específicos. Una forma conveniente de realizar este enlace es la síntesis de un cloruro de ftalocianina metálica sulfonilo por una reacción de sulfocloración después de procedimientos conocidos (DE2812261, DE0153278). Al variar la cantidad de agente de sulfocloración, puede ajustarse el grado deseado de contenido de sulfocloruro. La reacción de sulfocloración de las ftalocianinas generalmente lleva a un producto principal, pero como subproductos se detectan cantidades pequeñas de grados inferiores o superiores de grupos cloruro de sulfonilo.

10

La ftalocianina-sulfocloruro reactiva resultante puede hacerse reaccionar adicionalmente con un colorante adecuado que tiene un grupo amino.

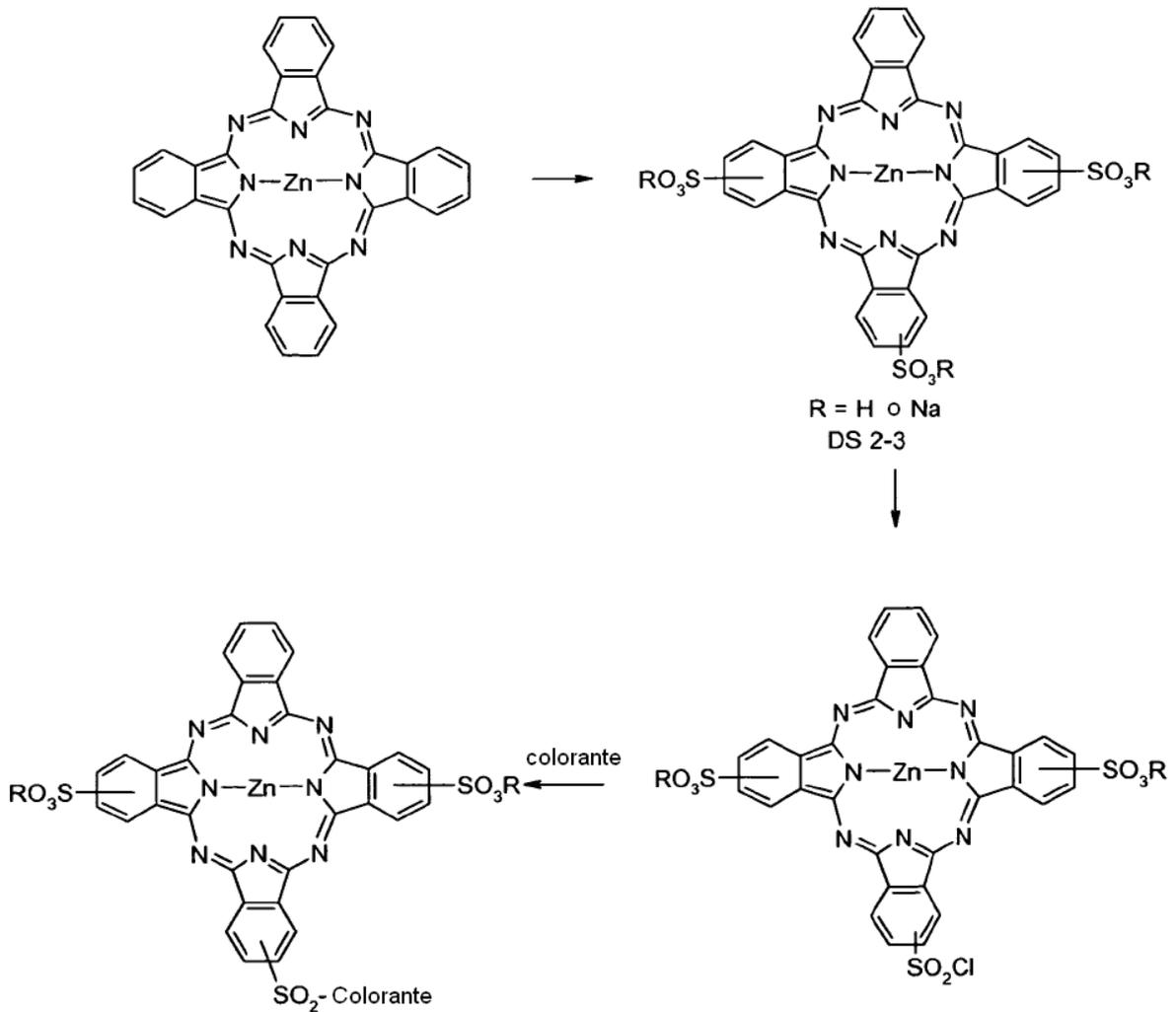
15

Para ilustrar la síntesis, se dan los siguientes ejemplos sintéticos que llevan a ftalocianinas de zinc y aluminio enlazadas con colorantes azo funcionalizados con amino. Las síntesis se llevan a cabo como se muestra en el siguiente esquema. Solamente se muestra uno de los posibles isómeros posicionales. También se muestra la formación de los productos colaterales (grados de SO_3R y SO_2Cl).



5 La síntesis de los derivados de ftalocianina de zinc con un grado inferior de sulfonación y activación análoga y acoplamiento a los correspondiente colorantes azo de ftalocianina de zinc también es posible. La síntesis de los derivados de ftalocianina de zinc trisulfonados exactamente es conocida en la literatura [JE van Lier, Journ. Med. Chem. (1997), 40 (24) 3897] como producto de la reacción de expansión del anillo de la tri(4-sulfo) suftalocianina de boro.

La síntesis de ftalocianinas metalizadas menos sulfonadas también puede llevarse a cabo mediante una reacción de sulfonación modificada, esto es, acortando el tiempo de reacción y/o por reducción de la temperatura de reacción.



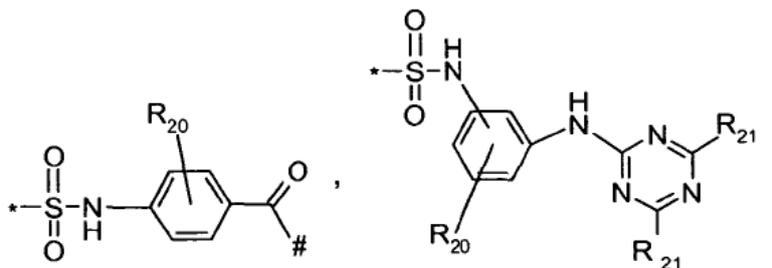
Un aspecto adicional de la invención es un proceso de matización para materiales de fibra textil caracterizados por el tratamiento del material de fibra textil con una composición de al menos un compuesto de ftalocianina de Zn-, Ca-, Mg-, Na-, K-, Al-, Si-, Ti-, Ge-, Ga-, Zr-, In-, Sn- de la fórmula (1)

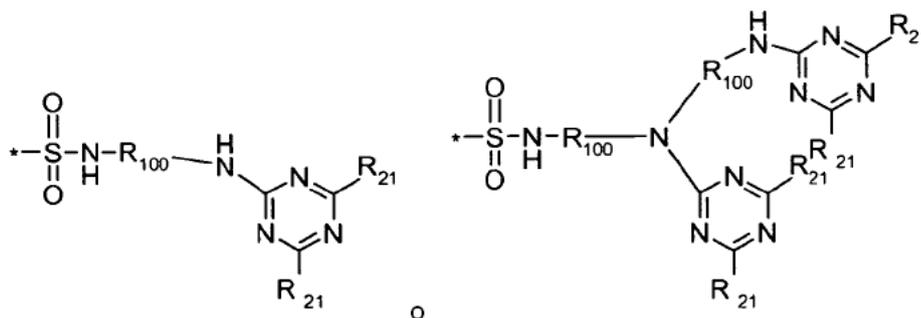
- 5 (PC)-L-(D) (1) a la cual se une un material colorante mono-azo a través de un enlace covalente a través de un grupo enlazante L en donde

PC es el sistema de anillo ftalocianina que contiene metal;

D es el grupo radical de material colorante mono-azo; y

L es un grupo





en donde

R₂₀ es hidrógeno, C₁-C₈alquilo, C₁-C₈alcoxi o halógeno;

R₂₁ es independientemente D, hidrógeno, OH, Cl o F, con la condición de que al menos uno es D;

5 R₁₀₀ es C₁-C₈alquileo;

* es el punto de unión de PC;

es el punto de enlace para el colorante.

10 En tal proceso de matización los compuestos de la presente invención se usan típicamente en una formulación detergente. La cantidad de los compuestos usados es, por ejemplo, de 0.0001 a 1 % en peso, preferiblemente de 0.001 a 0.5 % en peso, con base en el peso del material textil.

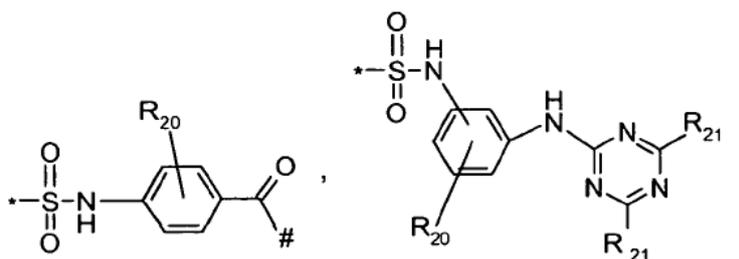
En lo que sigue, el término composición de matización se entiende por abarcar también la composición como tal.

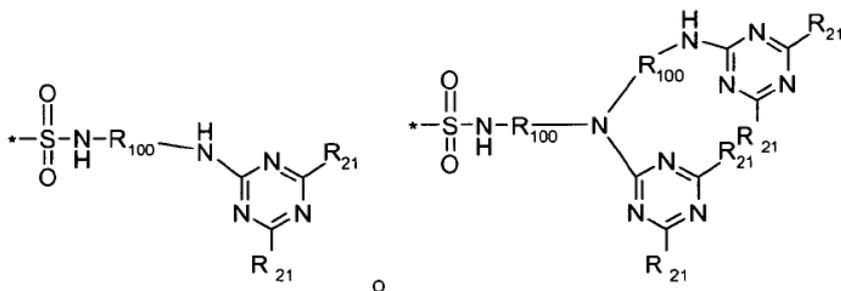
15 También dentro del alcance de la presente invención está una composición de matización que comprende al menos un compuesto de ftalocianina de Zn-, Ca-, Mg-, Na-, K-, Al, Si-, Ti-, Ge-, Ga-, Zr-, In- o Sn- de la fórmula (1) (PC)-L-(D) (1) a la cual está unido al menos un material colorante mono-azo a través de un enlace covalente mediante un grupo de enlazamiento L en donde

PC es el sistema de anillo ftalocianina que contiene el metal;

D es el radical de un material colorante mono-azo; y

L es un grupo





en donde

R₂₀ es hidrógeno, C₁-C₈alquilo, C₁-C₈alcoxi o halógeno;

R₂₁ es independientemente D, hidrógeno, OH, Cl o F, con la condición de que al menos uno es D;

5 R₁₀₀ es C₁-C₈alquileo;

* es el punto de unión de PC;

es el punto de unión del colorante.

10 La composición y proceso que comprende al menos un compuesto de la fórmula (1) produce un ángulo de tonalidad relativo de 220 – 320° y los compuestos de la fórmula (1) no son estables a la luz. Esto significa que los compuestos de la fórmula (1) de la composición de matización son destruidos por la luz. Luz visible (400 a 800 nm) es indicada por el término "luz". Preferiblemente, es luz del sol.

Las coordenadas de color y las diferencias de color se expresan utilizando los valores triestímulo CIELAB estandarizados internacionalmente:

a* = rojo - verde (+, -)

15 b* = amarillo - azul (+, -)

L* = luminosidad (luz = 100)

C* = croma

H* = tonalidad (ángulo de 0° = rojo, 90° = amarillo, 180° = verde, 270° = azul),

y las diferencias de color ΔE*, ΔH*, ΔC*, ΔL*, Δa*, y Δb*, junto con un número de identificación de la muestra.

20 Este sistema aceptado internacionalmente ha sido desarrollado por la CIE ("Commission Internationale de l'Eclairage"). Por ejemplo, parte de la DIN 6174: 1979-01 así como de la DIN 5033-3: 1992-07.

25 La composición y proceso que comprende al menos un compuesto de la fórmula (1) produce un ángulo de tonalidad relativo de 220 – 320° y los compuestos de la fórmula (1) son degradados cuando la composición es expuesta a la luz solar. Preferiblemente, los compuestos de la fórmula (1) son destruidos por la luz, preferiblemente luz solar, cuando se aplican sobre el material de fibra textil.

La composición que comprende al menos un compuesto de la fórmula (1) produce un ángulo de tonalidad relativo de 220 – 320° y la rata de descenso de los compuestos de la fórmula (1) es al menos 1% por 2 horas, preferiblemente al menos 2% cuando la composición es expuesta a la luz (solar).

Por ejemplo, la degradación de los componentes puede ser determinada espectrofotométricamente.

30 Preferiblemente, la degradación del compuesto de la fórmula (1) cuando se aplica sobre el material de fibra textil no cambia el color del material de la fibra textil, incluso si el material de la fibra textil es tratado con estos compuestos repetidamente.

35 Ejemplos de materiales de fibra textil adecuados son materiales hechos de seda, lana, poliamida, acrílicos o poliuretanos, y en particular, materiales de fibras celulósicas y mezclas de todos los tipos. Tales materiales de fibra son, por ejemplo, fibras de celulosa natural, tales como algodón, lino, yute y cáñamo, y celulosa regenerada. Se da preferencia a materiales de fibras textiles hechos de algodón. También son adecuados fibras que contienen hidroxilo

las cuales están presentes en textiles mixtos, por ejemplo mezclas de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

La composición de matización puede estar en cualquier forma física, preferiblemente en una forma sólida o líquida. Las formas sólidas típicas son polvo, tabletas o granulados.

5 Los granulados se prefieren como formulación sólida.

Un aspecto adicional de la invención es una composición de matización como se describió anteriormente en forma de gránulos que comprenden

- a) de 2 a 75 % en peso (% en peso) de al menos un compuesto de ftalocianina de la fórmula (1) tal como se define aquí, con base en el peso total del granulado,
- b) de 10 a 95% en peso de al menos un aditivo adicional, con base en el peso total del granulado, y
- c) de 0 a 15% en peso agua, con base en el peso total del granulado.

La suma del % de los componentes a) - c) es siempre 100%.

10 Usualmente, el proceso de matización de la invención es parte de un proceso de lavado en lavandería. Puede ser parte de cualquier etapa del proceso de lavado en lavandería (preinmersión, lavado principal y postratamiento). El proceso puede ser llevado a cabo en una máquina de lavado, así como con a mano. La temperatura usual está entre 5°C y 95°C.

Los agentes de lavado o limpieza se formulan usualmente de forma que el licor de lavado tenga un valor de pH de aproximadamente 6.5 - 11, preferiblemente 7.5 - 11 durante el proceso de lavado completo.

15 La relación de licor en el proceso de lavado es usualmente 1:4 a 1:40, preferiblemente 1:4 a 1:30.

El procedimiento de lavado se realiza usualmente en una máquina de lavado.

Hay varios tipos de máquinas de lavado, por ejemplo:

20 - máquinas de lavado de carga superior, con un eje de rotación vertical; estas máquinas, que tienen usualmente 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. Tales tipos de máquinas de lavado se utilizan frecuentemente en los Estados Unidos;

25 - máquinas de lavado de carga frontal con un eje de rotación horizontal; estas máquinas, que tienen usualmente 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. Tales tipos de máquinas de lavado se usan frecuentemente en Europa;

- máquinas de lavado de carga superior con un eje de rotación vertical; estas máquinas, que tienen usualmente 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. Tales tipos de máquinas de lavado se utilizan frecuentemente en Japón.

30 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser utilizadas en un proceso de inmersión, donde los textiles manchados se dejan de 0.1 a 24 horas en una solución o suspensión del detergente y/o aditivo de lavandería para decoloración sin agitación. La inmersión puede tener lugar por ejemplo en un cubo o en una máquina de lavado. Usualmente los textiles se lavan y/o enjuagan después del proceso de inmersión.

Los granulados de acuerdo con la invención pueden ser encapsulados o no.

35 Los materiales de encapsulamiento incluyen especialmente polímeros y ceras solubles en agua y dispersables en agua. De estos materiales, se da preferencia a polietilén glicoles, poliamidas, poliacrilamidas, polivinil alcoholes, 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.

40 Los granulados de acuerdo con la invención contienen de 2 a 75% en peso, preferiblemente de 2 a 60% en peso, especialmente de 5 a 55% en peso, del componente a), con base en el peso total del granulado.

Los granulados en las formulaciones de acuerdo con la invención contienen de 10 a 95% en peso, preferiblemente de 10 a 85% en peso, especialmente de 10 a 80% en peso, de al menos un aditivo adicional (componente b)), con base en el peso total del granulado.

5 Tales aditivos adicionales pueden ser agentes dispersantes aniónicos o no iónicos; polímeros solubles orgánicos en agua, sales inorgánicas, ácidos orgánicos de bajo peso molecular o sales de los mismos o agentes humectantes en una cantidad de 10% a 80% en peso; desintegrantes tales como, por ejemplo, celulosa pulverizada o fibrosa, celulosa microcristalina; agentes de relleno tales como, por ejemplo, dextrina; colorantes o pigmentos insolubles en agua o solubles en agua, y también aceleradores de la disolución y abrillantadores ópticos. Pueden usarse también en cantidades pequeñas silicatos de aluminio tales como zeolitas y también compuestos tales como talco, caolín, TiO₂, SiO₂ o trisilicato de magnesio, por ejemplo de 0-10% en peso, con base en el peso de la formulación total.

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

10 Los siguientes productos, especialmente, entran en consideración: productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con bifenilos u óxidos de bifenilo no sustituidos o clorados y opcionalmente formaldehído, (mono-/di-) alquilnaftalenosulfonatos, sales de sodio de ácidos sulfónico orgánicos polimerizados, sales de sodio de ácidos alquilnaftalenosulfónicos polimerizados, sales de sodio de ácidos alquilbencenosulfónicos polimerizados, alquilarilsulfonatos, sales de sodio de éter sulfatos de alquil poliglicol, aril sulfonatos polialquilados polinucleares, productos de condensación enlazados a metileno de ácidos arilsulfónicos y ácidos hidroxiarilsulfónicos, sales de sodio de ácidos dialquilsulfosuccínicos, sales de sodio de éter sulfatos de alquil diglicol, sales de sodio de polinaftalén-metanosulfonatos, ligno u oxiligno sulfonatos o ácidos polisulfónicos heterocíclicos. Agentes aniónicos dispersantes especialmente adecuados son productos de condensación de ácidos naftalenosulfónicos con formaldehído, sales de sodio de ácidos sulfónicos orgánicos polimerizados, (mono-/di-alquilnaftalenosulfonatos), arilsulfonatos polialquilados polinucleares, sales de sodio de ácido alquilbencenosulfónico polimerizado, lignosulfonatos, oxilignosulfonatos y productos de condensación de ácido naftalenosulfónico con un policlorometilbifenilo.

25 Dispersantes no iónicos adecuados son especialmente compuestos que tienen un punto de fusión de, preferiblemente, al menos 35°C que son emulsificables, dispersables o solubles, por ejemplo los siguientes compuestos:

1. alcoholes grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, especialmente alcohol cetílico;
2. productos de adición de, preferiblemente, 2 a 80 moles de óxido de alquileo, especialmente óxido de etileno, en donde algunas de las unidades de óxido de etileno pueden haber sido reemplazadas por epóxidos sustituidos, tales como óxido de estireno y/o óxido de propileno, con monoalcoholes insaturados o saturados superiores, ácidos grasos, aminas grasas o amidas grasas que tienen de 8 a 22 átomos de carbono o con alcoholes bencílicos, fenil fenoles, bencil fenoles o alquil fenoles, cuyos radicales alquilo tienen al menos 4 átomos de carbono;
3. óxido de alquileo, especialmente óxido de propileno, productos de condensación (polímeros de bloque);
4. aductos de óxido etileno/óxido de propileno con diaminas, especialmente etilendiamina;
- 35 5. productos de reacción de ácidos grasos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono y una amina primaria o secundaria que tiene al menos un grupo hidroxil alquilo inferior o alcoxi alquilo inferior, o productos de adición de óxido de alquileo de tales productos de reacción que contienen grupo hidroxialquilo;
6. ésteres de sorbitano, preferiblemente con grupos éster de cadena larga, o ésteres de sorbitano etoxilados, tales como monolaurato de polioxietilén sorbitano que tiene de 4 a 10 unidades etileno o trioleato de polioxietilén sorbitano que tiene de 4 a 20 unidades de óxido de etileno;
- 40 7. productos de adición de óxido de propileno con un alcohol tri- a hexa-hídrico alifático que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo glicerol o pentaeritrol; y
8. éteres mixtos de alcoholes grasos poliglicol, especialmente productos de adición de 3 a 30 moles de óxido de etileno y de 3 a 30 moles de óxido de propileno con monoalcoholes alifáticos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono.

45 Dispersantes no iónicos especialmente adecuados son surfactantes de la fórmula



en donde

R₂₂ es C₈-C₂₂alquilo o C₈-C₁₈alquileo,

50 R₂₃ es hidrógeno; C₁-C₄alquilo; un radical cicloalifático que tiene al menos 6 átomos de carbono o bencilo, C₈-C₁₂alquileo "alquileo" es un radical alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y

n es un entero de 1 a 60.

Los sustituyentes R_{22} y R_{23} en la fórmula (10) son ventajosamente cada uno el radical hidrocarburo de un monoalcohol insaturado o, preferiblemente saturado alifático que tiene de 8 a 22 átomos de carbono. El radical hidrocarburo puede ser de cadena recta o ramificada. R_{22} y R_{23} son preferiblemente cada uno independientemente del otro un radical alquilo que tiene de 9 a 14 átomos de carbono.

- 5 Los monoalcoholes saturados alifáticos que entran en consideración incluyen alcoholes naturales, por ejemplo, alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico o alcohol estearílico, y también alcoholes sintéticos, por ejemplo 2-etilhexanol, 2,4-dimetil-pentan-2-ol, octan-2-ol, isononil alcohol, trimetilhexanol, trimetilnonil alcohol, decanol, C_9 - C_{10} oxo-alcohol, tridecil alcohol, isotridecil alcohol y alcoholes primarios lineales (Alfoles) que tienen de 8 a 22 átomos de carbono. Ejemplos de tales Alfoles son Alfol (8-10), Alfol (9-11), Alfol (10-14), Alfol (12-13) y Alfol (16-18).
10 ("Alfol" es una marca registrada comercial de Sasol Corp.).

Monoalcoholes alifáticos insaturados son, por ejemplo, dodecenil alcohol, hexadecenil alcohol y oleil alcohol. Los radicales alcohol pueden estar presentes de manera individual o en la forma de mezclas de dos o más componentes, por ejemplo, mezclas de grupos alquilo y/o alqueno que son derivados de ácidos grasos de soja, ácidos grasos de corozo de palma o aceites de sebo. Tales granulos son descritos por ejemplo en WO 2006/024612.

- 15 En vez de o además del agente o agentes dispersantes, los granulados de acuerdo con la invención pueden comprender un polímero orgánico soluble en agua, el cual puede tener también propiedades dispersantes. Tales polímeros pueden ser utilizados individualmente o como mezclas de dos o más polímeros. Como polímeros solubles en agua (los cuales pueden tener, pero no lo necesitan, propiedades formadoras de película), entran en consideración, por ejemplo, gelatinas, poliácridatos, polimetacrilatos, copolímeros de acrilato de etilo, metacrilato de metilo y ácido metacrílico (sal de amonio), polivinilpirrolidonas, vinilpirrolidonas, acrilatos de vinilo, copolímeros de vinilpirrolidona con olefinas de cadena larga, poli (vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilatos), copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil metacrilamidas, copolímeros de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil acrilamidas, copolímeros cuaternizados de vinilpirrolidonas y dimetilaminoetil metacrilato, terpolímeros de vinilcaprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilatos, copolímeros de vinilpirrolidona y metacrilamidopropiltrimetilamonio cloruro, terpolímeros de caprolactama/vinilpirrolidona/dimetilaminoetil metacrilatos, copolímeros de estireno y ácido acrílico, ácidos policarboxílicos, poliácridamidas, carboximetil celulosa, hidroximetil celulosa, alcoholes polivinílicos, acetato de polivinilo hidrolizado y no hidrolizado, copolímeros de ácido maleico con hidrocarburos insaturados y también productos mixtos de polimerización de los polímeros mencionados. Sustancias adecuadas adicionales son polietilén glicol (MW = 2000 - 20000), copolímeros de óxido de etileno con óxido de propileno (MW > 3500), productos de condensación (productos de polimerización en bloque) de óxido de alqueno, especialmente óxido de propileno, copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo, productos de adición de óxido de etileno-óxido de propileno con diaminas, especialmente etilendiamina, ácido poliestirensulfónico, ácido polietilén sulfónico, copolímeros de ácido acrílico con estirenos sulfonados, goma arábica, hidroxipropil metilcelulosa, carboximetilcelulosa de sodio, hidroxipropil metilcelulosa ftalato, maltodextrina, almidón, sacarosa, lactosa, azúcares modificados enzimáticamente y subsecuentemente hidratados, tales como los obtenibles bajo el nombre "Isomalt" azúcar de caña, ácido poliaspártico y tragacanto.

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

- 40 Para uso como sales inorgánicas entran en consideración carbonatos, hidrogenocarbonatos, fosfatos, polifosfatos, sulfatos, silicatos, sulfitos, boratos, haluros y pirofosfatos, preferiblemente en la forma de sales de metales alcalinos. Se da preferencia a sales solubles en agua tales como, por ejemplo, cloruros de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, polifosfatos de metales alcalinos y sulfatos de metales alcalinos y sales solubles en agua utilizadas en agente de lavado y/o en formulaciones de aditivos para agentes de lavado.
- 45 Los abrillantadores ópticos pueden seleccionarse de un amplio rango de tipos químicos, tales como ácido 4,4'-bis-(triazinilaminohstilben-2,2'-disulfónico, ácido 4,4'-bis-(triazol-2-il)estilben-2,2'-disulfónico, 4,4'-(difenilestilbenos, 4,4'-diestiril-bifenilos, 4-fenil-4'-benzoxazolil-estilbenos, estilbenil-naftotriazoles, 4-estiril-estilbenos, derivados de bis-(benzoxazol-2-il), derivados de bis-(benzimidazol-2-il), coumarinas, pirazolinas, naftalimidas, triazinil-pirenos, derivados de 2-estiril-benzoxazol o naftoxazol, derivados de benzimidazol-benzofurano o derivados de oxanilida.
50 Estos abrillantadores ópticos son conocidos y están comercialmente disponibles. Se describen entre otros en WO 2006/024612.

Especialmente preferidos son los abrillantadores ópticos no iónicos o aniónicos.

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

- 55 Una realización preferida de la presente invención se relaciona con granulados que comprenden

a) de 2 a 75% en peso de al menos un compuesto de ftalocianina de la fórmula (1) como se menciona aquí anteriormente, con base en el peso total del granulado,

5 b) de 10 a 95% en peso de al menos un aditivo adicional seleccionado del grupo consistente de agentes dispersantes aniónicos o no iónicos; polímeros orgánicos solubles en agua; sales inorgánicas; agentes humectantes de ácidos orgánicos de bajo peso molecular o sales de los mismos; desintegrantes tales como, por ejemplo, celulosa pulverizada o fibrosa, celulosa microcristalina; agentes de relleno tales como, por ejemplo, dextrina; colorantes o pigmentos insolubles en agua o solubles en agua; aceleradores de la disolución; abrillantadores ópticos, silicatos de aluminio, talco, caolín, TiO₂, SiO₂ y trisilicato de magnesio, y

c) de 0 a 15% en peso de agua, con base en el peso total del granulado.

Una realización más preferida de la presente invención se relaciona con granulados que comprenden

10 a) de 2 a 75% en peso de al menos un compuesto de ftalocianina de la fórmula (1) tal como se define aquí anteriormente, con base en el peso total del granulado,

15 b) de 10 a 95% en peso de al menos un aditivo seleccionado del grupo consistente de agentes dispersantes aniónicos o no iónicos; polímeros orgánicos solubles en agua; sales inorgánicas, ácidos orgánicos de bajo peso molecular o una sal de los mismos; agentes humectantes; desintegrantes tales como, por ejemplo, celulosa pulverizada o fibrosa, celulosa microcristalina, agentes de relleno tales como, por ejemplo, dextrina, colorantes o pigmentos insolubles en agua o solubles en agua; aceleradores de la disolución; abrillantadores ópticos; silicatos de aluminio; talco, caolín, TiO₂, SiO₂ y trisilicato de magnesio, y

c) de 0 a 15% en peso de agua, con base en el peso total del granulado.

Otra realización de la invención es una composición, especialmente una composición de matización, tal como se describe anteriormente en forma líquida que comprende

20 (a) 0.01 - 95% en peso, preferiblemente 1 - 80% en peso, más preferiblemente 5 - 70% en peso de un compuesto de ftalocianina de la fórmula (1) tal como se define aquí anteriormente, con base en el peso total de la formulación líquida,

(b) 5 - 99.99% en peso, preferiblemente 20 - 99% en peso, más preferiblemente 30 - 95% en peso, con base en el peso total de la formulación líquida de al menos un solvente y

25 (c) 0 - 10% en peso, preferiblemente 0 - 5% en peso, más preferiblemente 0 - 2% en peso, con base en el peso total de la formulación líquida, de al menos un aditivo adicional.

Como solventes, se prefieren solventes polares. Especialmente se prefieren alcoholes C₁-C₄ o agua.

30 Si es apropiado, la formulación líquida de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente aditivos opcionales; ejemplos son conservantes o mezclas de conservantes tales como cloroacetamida, derivados de triazina, benzoisotiazolinas, 2-metil-2H-isotiazol-3on, 2-octil-2H-isotiazol-3on, 2-brom-2-nitropropan-1,3-diol o solución acuosa de formaldehído; silicatos de Mg/Al o mezclas de silicatos de Mg/Al, tales como bentonita, montmorillonita, zeolitas o ácidos silícicos altamente dispersos; mejoradores del olor y agentes perfumantes o mezclas de los mismos; agentes antiespumantes o mezclas de los mismos; aglomerantes o mezclas de los mismos; coloides protectores o mezclas de los mismos, estabilizadores o mezclas de los mismos; agentes secuestrantes y
35 agentes anticongelantes o mezclas de los mismos, tales como propilén glicol.

Una realización más preferida de la presente invención se relaciona con una formulación líquida que comprende

(a) 0.01 - 95% en peso, preferiblemente 1 - 80% en peso, más preferiblemente 5 - 70% en peso de un compuesto de ftalocianina de la fórmula (1) tal como se describe aquí, con base en el peso total de la formulación líquida,

40 (b) 5 - 99.99% en peso, preferiblemente 20 - 99% en peso, más preferiblemente 30 - 95% en peso, con base en el peso total de la formulación líquida de alcoholes C₁-C₄, o agua, y

(c) 0 - 10% en peso, preferiblemente 0 - 5% en peso, más preferiblemente 0 - 2% en peso, con base en el peso total de la formulación líquida, de al menos un agente aditivo seleccionado del grupo consistente de conservantes; silicatos de Mg/Al; mejoradores del olor; agentes perfumantes; agentes antiespumantes; aglomerantes; coloides protectores, estabilizantes; agentes secuestrantes y agentes anticongelantes.

45 La composición de matización de acuerdo con la invención se utiliza especialmente en una formulación de lavado o suavizante. Tal formulación de lavado o suavizante puede estar en forma sólida, líquida, similar a gel o similar a pasta, por ejemplo en la forma de una composición líquida no acuosa de un agente de lavado que contiene no más de 5% en peso, preferiblemente de 0 a 1% en peso, de agua y con base en una suspensión de una sustancia aglomerante en un surfactante no iónico, por ejemplo como se describe en GB-A-2 158 454.

50 Las formulaciones de lavado también pueden estar en la forma de polvos o polvos (súper) compactos, en la forma de tabletas de capa individual o capas múltiples (*tabs*), en la forma de barras de agentes de lavado, bloques de

agentes de lavado, láminas de agentes de lavado, pastas de agentes de lavado o geles de agentes de lavado, o en la forma de polvos, pastas, geles o líquidos utilizados en cápsulas o en bolsas (saquitos).

Sin embargo, las composiciones de agentes de lavado están preferiblemente en la forma de formulaciones no acuosas, polvos, tabletas o granulados.

5 La presente invención de acuerdo con lo anterior se relaciona también con formulaciones de agentes de lavado que comprenden

I) de 5 a 70% en peso A) de al menos un surfactante aniónico y/o B) al menos un surfactante no iónico, con base en el peso total de la formulación del agente de lavado,

10 II) de 0 a 60% en peso C) de al menos una sustancia aglomerante, con base en el peso total de la formulación del agente de lavado,

III) de 0 a 30% en peso D) de al menos un peróxido y, opcionalmente, al menos un activador y/o al menos un catalizador, con base en el peso total de la formulación del agente de lavado, y

IV) de 0.001 a 5% en peso E) de granulado como de definió anteriormente, con base en el peso total de la formulación de agente de lavado,

15 V) de 0 a 60% en peso F) de al menos un aditivo adicional, con base en el peso total de la formulación del agente de lavado, y

VI) de 0 a 5% en peso G) agua, con base en el peso total de la formulación del agente de lavado.

La suma de los porcentajes en peso de los componentes I) - VI) en una formulación es siempre 100%.

20 El surfactante aniónico A) puede ser, por ejemplo, un surfactante de sulfato, sulfonato o carboxilato o una mezcla de los mismos. Sulfatos preferidos son aquellos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono en el radical alquilo, opcionalmente en combinación con etoxi sulfatos de alquilo en los cuales el radical alquilo tiene de 10 a 20 átomos de carbono.

25 Sulfonatos preferidos son, por ejemplo, alquilbenceno sulfonatos que tiene de 9 a 15 átomos de carbono del radical alquilo. El catión en el caso de los surfactantes aniónicos es preferiblemente un catión de metal alcalino, especialmente sodio.

30 El componente surfactante aniónico puede ser, por ejemplo, un alquil benceno sulfonato, un alquil sulfato, un alquil éter sulfato, un olefinsulfonato, un alcanosulfonato, una sal de ácido graso, un éter carboxilato de alquilo o alqueno, o una sal de ácido α -sulfograso o un éster del mismo. Se prefieren alquil benceno sulfonatos que tiene 10 a 20 átomos de carbono del grupo alquilo, alquil sulfatos que tienen de 8 a 18 átomos de carbono, alquil éter sulfonatos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, y sales de ácidos grasos derivadas de aceite de palma o sebo y que tienen de 8 a 22 átomos de carbono. El número molecular promedio del óxido de etileno agregado en el sulfato de alquil éter es preferiblemente de 1 a 22, preferiblemente 1 a 10. Las sales se derivan preferiblemente de un metal alcalino tal como sodio y potasio, especialmente sodio. Carboxilatos altamente preferidos son los sarcosinatos de metales alcalinos de fórmula $R_{109}\text{-CO(R}_{110}\text{)CH}_2\text{COOM}_1$, en la cual R_{109} es alquilo o alqueno que tiene 8-20 átomos de carbono en el radical alquilo o alqueno, R_{110} es alquilo $C_1\text{-}C_4$ y M_1 es un metal alcalino, especialmente sodio.

35 El componente surfactante no iónico B) puede ser, por ejemplo, alcohol etoxilados primarios y secundarios, especialmente los alcoholes etoxilados alifáticos $C_8\text{-}C_{20}$ con un promedio de 1 a 20 moles de óxido de etileno por mol de alcohol, y más especialmente los alcoholes alifáticos etoxilados primarios y secundarios $C_{10}\text{-}C_{15}$ con un promedio de 1 a 10 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Los surfactantes no iónicos no etoxilados incluyen alquilpoliglicósidos, glicerol monoéteres y polihidroxiamidas (glucamida).

40 La cantidad total de surfactante aniónico y surfactante no iónico es preferiblemente 5-50% en peso, preferiblemente 5-40% en peso y más preferiblemente 5-30% en peso. En cuanto a estos surfactantes, se prefiere que el límite inferior sea 10% en peso.

45 El surfactante no iónico B) puede ser, por ejemplo, un producto de condensación de 3 a 8 moles de óxido de etileno con 1 mol de un alcohol primario que tiene de 9 a 15 átomos de carbono.

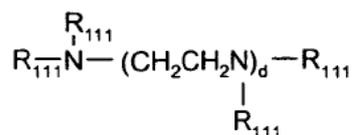
Como sustancia aglomerante C) entran en consideración, por ejemplo, fosfatos de metales alcalinos, especialmente tripolifosfatos, carbonatos o hidrógeno carbonatos, especialmente sus sales de sodio, silicatos, aluminosilicatos, policarboxilatos, ácidos policarboxílicos, fosfonatos orgánicos, aminoalquilénpoli (alquilénfosfonatos) o mezclas de estos compuestos.

50 Silicatos especialmente adecuados son sales de sodio de silicatos cristalinos en capas de la fórmula $\text{NaHSi}_t\text{O}_{2t+1}\cdot p\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Na}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t-1}\cdot p\text{H}_2\text{O}$ en donde t es un número de 1.9 a 4 y p es un número de 0 a 20.

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

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

10 Los fosfonatos o aminoalquilénpoli (alquilenfosfonatos) que son especialmente adecuados son sales de metales alcalinos de ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, nitrilotris (ácido metileno-fosfónico), ácido etilendiaminatetrametileno-fosfónico, hexametilendiamina, ácido N,N,N,N' tetraquis metano-fosfónico y ácido dietilenti-aminopentametileno-fosfónico, así como sales de los mismos. También los polifosfonatos preferidos tienen la fórmula siguiente



en donde

R₁₁₁ es CH₂PO₃H₂ o una sal del mismo soluble en agua y

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

Se prefieren especialmente los polifosfonatos donde b es un entero del valor de 1.

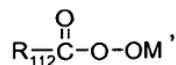
Componentes de peróxido adecuados D) incluyen, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos (como percarbonato de sodio o perborato de sodio) conocidos en la literatura y disponibles comercialmente que decoloran materiales textiles a temperaturas de lavado convencionales, por ejemplo de 5 a 95°C.

20 La cantidad del peróxido o la sustancia formadora de peróxido es preferiblemente 0.5-30% en peso, más preferiblemente 1-20% en peso y especialmente de manera preferible 1-15% en peso.

Es sin embargo, también es posible que no esté presente peróxido o sustancia formadora de peróxido.

25 Como componente peróxido D) entra en consideración cada compuesto que es capaz de producir peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas, por ejemplo, los peróxidos orgánicos e inorgánicos conocidos en la literatura y comercialmente disponibles que blanquean materiales textiles a temperaturas de lavado convencionales, por ejemplo de 5 a 95°C.

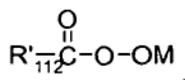
30 Los peróxidos orgánicos son, por ejemplo, mono o poliperóxidos, peróxidos de urea, una combinación de una alcohol C₁-C₄ oxidasa y alcohol C₁-C₄ (tal como metanol oxidasa y etanol tal como se describe en WO95/07972), alquilhidroxi peróxidos, tales como hidropereóxido de cumeno e hidropereóxido de t-butilo, mono perácidos orgánicos de fórmula



en donde

M significa hidrógeno o un catión,

35 R₁₁₂ significa alquilo C₁-C₁₈ no sustituido; alquilo C₁-C₁₈ sustituido; arilo no sustituido; arilo sustituido; (alquilén C₁-C₆)-arilo, en donde el grupo alquileno y/o alquilo pueden ser sustituidos; y ftalimido C₁-C₈ alquileno, en donde el grupo ftalimido y/o el grupo alquileno pueden ser sustituidos. Mono peroxi ácidos orgánicos preferidos y sus sales son los de la fórmula



en donde

40 M significa hidrógeno o un metal alcalino, y

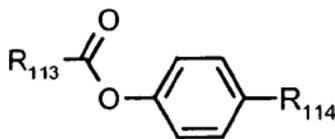
R'₁₁₂ significa alquilo C₁-C₄ no sustituido; fenilo; alquilén C₁-C₂ fenilo o ftalimido C₁-C₈ alquileo.

Se prefiere especialmente CH₃COOOH y sus sales alcalinas.

Se prefieren especialmente también ácido ε-ftalimido peroxi hexanoico y sus sales alcalinas.

5 En vez del peroxi ácido también es posible utilizar precursores de peroxi ácido orgánicos y H₂O₂. Tales precursores son los carboxiácidos correspondientes o el carboxianhídrido correspondiente o el cloruro de carbonilo correspondiente o amidas, o ésteres, que pueden formar los peroxi ácidos por perhidrólisis. Tales reacciones son conocidas comercialmente.

10 Los peroxi ácidos también pueden ser generados a partir de precursores tales como activadores de la decoloración, es decir compuestos que, bajo condiciones de perhidrólisis, producen ácidos perbenzo y/o peroxo carboxílicos no sustituidos o sustituidos que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, especialmente de 2 a 4 átomos de carbono. Activadores de blanqueamiento adecuados incluyen los activadores habituales de blanqueamiento, mencionados al comienzo, que portan grupos O- y/o N-acilo que tienen el número indicado de átomos de carbono y/o grupos benzoilo no sustituidos o sustituidos. Se da preferencia a alquilendiaminas poliaciladas, especialmente tetraacetilendiamina (TAED), glicourilo acilados, especialmente tetraacetilglicourilo (TAGU), N,N-diacetil-N,N-dimetilurea (DDU), derivados de triazina acilados, especialmente, 1,5-diacetil-2,4-dioxohexahidro-1,3,5-triazina (DADHT), compuestos de fórmula:



20 en donde R₁₁₄ es un grupo sulfonato, un grupo ácido carboxílico o un grupo carboxilato, y en donde R₁₁₃ es un alquilo (C₇-C₁₅) lineal o ramificado, activadores especialmente conocidos bajo los nombres SNOBS, SLOBS y DOBA, alcoholes polihídricos acilados, especialmente triacetina, diacetato de etilén glicol y 2,5-diacetoxi-2,5-dihidrofurano, y también sorbitol y manitol acetilados y derivados de azúcares acilados, especialmente pentaacetilglucosa (PAG), poliactato de sacarosa (SUPA), pentaacetilfructosa, tetraacetilxilosa y octaacetilactosa, así como glucamina acetilada, opcionalmente n-alquilada y gluconolactona. También es posible utilizar las combinaciones de activadores convencionales de decoloración de la solicitud de patente alemana DE-A 44 43 177.

25 Los compuestos nitrilo que forman ácidos peroxiimídicos con peróxidos también entran en consideración como activadores de decoloración.

También adecuados son diperoxiácidos, por ejemplo, ácido 1,12-diperoxidodecanoico (DPDA), ácido 1,9-diperoxiazelaico, ácido diperoxibrasílico, ácido diperoxisebácico, ácido diperoxiisoftálico, ácido 2-decididiperoxibutano-1,4-diótico y ácido 4,4'-sulfonilbisperoxibenzoico.

30 Preferiblemente, sin embargo, se utilizan peróxidos inorgánicos, por ejemplo persulfatos, perboratos, percarbonatos y/o persilicatos. Ejemplos de peróxidos inorgánicos adecuados son perborato de sodio tetrahidrato o percarbonato de sodio monohidrato, compuestos peroxiácidos inorgánicos tales como por ejemplo, monopersulfato de potasio (MPS). Si se utilizan peroxiácidos orgánicos o inorgánicos como compuesto peróxido, la cantidad de los mismos normalmente estará en el rango de aproximadamente 1-10% en peso, preferiblemente de 2-8% en peso.

35 Todos estos compuestos peroxi pueden ser utilizados solos o en conjunción con un precursor de decoloración con peroxiácido y/o un catalizador de decoloración orgánico que no contiene un metal de transición. En general, la composición de decoloración de la invención puede ser formulada adecuadamente para contener de 2 a 35% en peso, preferiblemente de 5 a 25% en peso, del agente decolorante de peroxi.

40 Los precursores de decoloración con peroxiácido son conocidos y son ampliamente descritos en la literatura, tal como en las patentes británicas 836988; 864,798; 907,356; 1,003,310 y 1,519,351; las patentes Alemanas 3,337,921; EP-A-0185522; EP-A-0174132; EPA-0120591; y las patentes de los Estados Unidos Nos. 1,246,339; 3,332,882; 4,128,494; 4,412,934 y 4,675,393. Se prefieren los catalizadores con metales de transición divulgados en WO 01/05925), siendo especialmente preferidos los complejos de Mn (III) 1:1.

45 Otra clase útil de precursores de decoloración de peroxiácido es de los precursores de peroxiácido catiónicos esto es de amonio cuaternario sustituidos divulgados en las patentes de los Estados Unidos Nos. 4,751,015 y 4,397,757, en EP-A0284292 y EP-A-331,229. Ejemplos de precursores de decoloración con peroxiácido de esta clase son: 2-(N,N,N-trimetil amonio) etilo sodio-4-sulfonfenilo carbonato cloruro - (SPCC), N-octilo,N,N-dimehil-N10 -carbofenoxi decil amonio cloruro - (ODC), 3-(N,N,N-trimetil amonio) propilo sodio-4-sulfonfenilo carboxilato y N,N,N-trimetil amonio toluiloxi benceno sulfonato.

Una clase especial adicional de precursores de decoloración es formada por los nitrilos catiónicos tal como se divulga en EP-A-303,520, WO 96/40661 y en las especificaciones de patente europea Nos. 458,396, 790,244 y 464,880.

5 Cualquiera de estos precursores de decoloración con peroxiácido pueden ser utilizados en la presente invención, aunque algunos pueden ser más preferidos que otros.

10 De las clases anteriores de precursores de decoloración, las clases preferidas son los ésteres, incluyendo los sulfonatos de acil fenol, y los sulfonatos de acil alquil fenol; las acil amidas; y los precursores de peroxiácidos con amonio cuaternario sustituido incluyendo los nitrilos catiónicos. Ejemplos de dichos precursores o activadores de decoloración con peroxiácido preferidos son sodio-4-benzoiloxi benceno sulfonato (SBOBS); N,N,N'-tetraacetilo etileno diamina (TAED); sodio-1-metil-2-benzoiloxibencen-4-sulfonato; sodio-4-metil-3-benzoloxi benzoato; SPCC; trimetil amonio toluiloxi-bencenosulfonato; sodio nonanoiloxibenceno sulfonato (SNOBS); sodio 3,5,5-trimetilo hexanoil-oxibenceno sulfonato (STHOBS); y los nitrilos catiónicos sustituidos.

Los precursores pueden ser utilizados en una cantidad de hasta 12%, preferiblemente de 1 - 10% en peso, de la composición.

15 Se entenderá que también se pueden utilizar mezclas de peróxidos inorgánicos y/o orgánicos. Los peróxidos pueden estar en una variedad de formas cristalinas y tener diferentes contenidos de agua, y pueden ser utilizados también juntos con otros compuestos inorgánico u orgánicos con el fin de mejorar su estabilidad en el almacenamiento.

Los peróxidos se agregan al agente preferiblemente mezclando los componentes, por ejemplo, utilizando un sistema de medición de tornillo y/o un mezclador de lecho fluidizado.

20 Los agentes pueden comprender, además de la combinación de acuerdo con la invención, uno o más abrillantadores ópticos, por ejemplo de la clase del ácido bis-triazinilamino-estilbenodisulfónico, ácido bis-triazolil-estilbenodisulfónico, bis-estiril-bifenilo o bis-benzofuranilbifenilo, un derivado de bis-benzoxalilo, derivado de bis-bencimidazolilo, o derivado de cumarina o un derivado de pirazolina.

25 Los detergentes usados contendrán usualmente uno o más auxiliares tales como agentes de suspensión de la suciedad, por ejemplo carboximetilcelulosa de sodio; sales para ajustar el pH, por ejemplo silicatos de metales alcalinos o alcalinotérreos; reguladores de la espuma, por ejemplo jabón, sales para ajustar el secado por aspersión y las propiedades de granulación, por ejemplo sulfato de sodio; perfumes; y también, si es apropiado, agentes antiestáticos y suavizantes; tales como arcillas de esmectita, agentes fotodecolorantes; pigmentos; y/o agentes de matización. Estos constituyentes desde luego deberían ser estables ante cualquier sistema de decoloración
30 empleado. Tales auxiliares pueden estar presentes en una cantidad de, por ejemplo, 0.1 a 20% en peso, preferiblemente de 0.5 a 10% en peso, especialmente de 0.5 a 5% en peso, con base en el peso total del detergente.

Además, el detergente puede contener opcionalmente enzimas. Las enzimas pueden ser agregadas a detergentes para eliminación de manchas. Las enzimas mejorarán usualmente el comportamiento sobre las manchas que están
35 basadas en proteína o almidón, tales como las causadas por sangre, leche, césped o zumos de frutas. Enzimas preferidas son celulasas, proteasas, amilasas y lipasas. Enzimas preferidas son celulasas y proteasas, especialmente proteasas. Las celulasas son enzimas que actúan sobre la celulosa y sus derivados y las hidrolizan en glucosa, celobiosa, celooligosacáridos. Las celulasas remueven la suciedad y tienen el efecto de mitigar la rudeza al tacto. Ejemplos de enzimas que pueden ser utilizadas incluyen, pero de ninguna manera se limitan a, los
40 siguientes:

proteasas como las dadas en US-B-6, 242,405, columna 14, líneas 21 a 32;

lipasas como las dadas en US-B-6,242,405, columna 14, líneas 33 a 46 y como se da en WO 0060063;

amilasas como las dadas en US-B-6,242,405, columna 14, líneas 47 a 56; y

celulasas como las dadas en US-B-6,242,405, columna 14, líneas 57 a 64.

45 Proteasas para detergentes comercialmente disponibles tales como Alcalase®, Esperase®, Everlase®, Savinase®, Kannase® y Durazym®, son vendidas por ejemplo por NOVOZYMES A/S.

Amilasas para detergentes comercialmente disponibles, tales como Termamyl®, Duramyl®, Stainzyme®, Natalase®, Ban® y Fungamyl®, son vendidas por ejemplo por NOVOZYMES A/S.

50 Celulasas para detergentes disponibles comercialmente, tales como Celluzyme®, Carezyme® y Endolase®, son vendidas por ejemplo por NOVOZYMES A/S.

Lipasas para detergentes comercialmente disponibles, tales como Lipolase®, Lipolase Ultra® y Lipoprime®, son vendidas por ejemplo por NOVOZYMES A/S.

Mananastas adecuadas, tales como Mannanaway®, son vendidas por NOVOZYMES A/S.

Las enzimas pueden estar presentes opcionalmente en el detergente. Cuando se usan, las enzimas están usualmente presentes en una cantidad de 0.01-5% en peso, preferiblemente 0.05-5% en peso y más preferiblemente 0.1-4% en peso, con base en el peso total del detergente.

5 Aditivos adicionales preferidos para los agentes de acuerdo con la invención son agentes y/o polímeros fijadores del colorante, los cuales, durante el lavado de los textiles, previenen el manchado causado por los colorantes en el licor de lavado que han sido liberados de los textiles bajo las condiciones de lavado. Tales polímeros son preferiblemente polivinilpirrolidonas, polivinilimidazol o polivinilpiridín-N-óxidos los cuales pueden haber sido modificados por la incorporación de sustituyentes aniónicos o catiónicos, especialmente los que tienen un peso molecular en el rango de 5000 a 60000, más especialmente de 5000 a 50000. Tales polímeros se usan usualmente en una cantidad que va de 0.01 a 5% en peso, preferiblemente de 0.05 a 5% en peso, especialmente de 0.1 a 2% en peso, con base en el peso total del detergente. Polímeros preferidos son aquellos dados en WO-A-02/02865 (véase especialmente la página 1, último párrafo y página 2, primer párrafo).

15 Los granulados se preparan de acuerdo con métodos conocidos. Cualquier método es adecuado para producir gránulos que comprenden la mezcla de la invención. Son adecuados métodos continuos o discontinuos. Se prefieren métodos continuos, tales como los procesos de secado por aspersión o granulación en lecho fluidizado.

20 Son especialmente adecuados procesos de secado por aspersión en los cuales la solución del ingrediente activo es asperjada dentro de una cámara con aire caliente circulante. La atomización de la solución se lleva a cabo utilizando boquillas simples o binarias o se logra mediante el efecto de rotación de un disco de rotación rápido. Con el fin de incrementar el tamaño de partícula, el proceso de secado por aspersión puede ser combinado con aglomeración adicional de las partículas líquidas con núcleos sólidos en un lecho fluidizado que forma una parte integral de la cámara (llamado así aspersión fluidizada). Las partículas finas (< 100 µm) obtenidas por un proceso de secado por aspersión pueden, si es necesario después de ser separadas del flujo de gas de salida, ser alimentadas como núcleos sin ser tratadas adicionalmente, directamente en el cono de aspersión del atomizador del secador por aspersión, con el propósito de lograr aglomeración con las gotitas de líquido del ingrediente activo. Durante la etapa de granulación, el agua puede ser eliminada rápidamente de las soluciones que comprenden el compuesto de ftalocianina, y, cuando sea apropiado, tomará lugar la adición de aditivos adicionales, y se entiende expresamente que la aglomeración de las gotitas que se forman en el cono de aspersión, esto es, tendrá lugar la aglomeración de las gotitas con partículas sólidas. Se da preferencia al uso de procesos de aglomeración para producir granulados de acuerdo con la invención porque tales procesos usualmente producen un peso en volumen más alto de manera que los granulados tienen mejor compatibilidad con las formulaciones de agentes de lavado

30 La cantidad de compuestos (PC)-L-Colorante descritos aquí antes en el granulado, es por ejemplo, de 0.01 a 20% en peso, preferiblemente de 0.01 a 0.5% en peso y muy especialmente de 0.05 a 0.3% en peso.

35 La formulación de agente de lavado de acuerdo con la invención puede prepararse de una manera conocida en general.

Una formulación en polvo puede ser preparada, por ejemplo, preparando primero un polvo inicial por secado por aspersión de una pasta acuosa que comprende todos los componentes antes mencionados, excepto los componentes D) y E) y luego agregando los componentes secos D) y E) y mezclándolos todos juntos. También es posible partir de una pasta acuosa la cual, aunque comprenda los componentes A) y C), no comprende el componente B) o comprende solo una porción del componente B). La pasta se seca por aspersión; el componente E) se mezcla entonces con el componente B) y se agrega; y el componente D) se mezcla en seco. Los componentes se mezclan preferiblemente uno con otro en cantidades tales que se obtiene una composición del agente de lavado compacta sólida en forma de gránulos, que tiene un peso específico de al menos 500 g/l.

45 En otra realización preferida, la producción de la composición del agente de lavado se lleva a cabo en tres etapas. En la primera etapa se prepara una mezcla de surfactante aniónico (y, cuando sea apropiado, una pequeña cantidad de surfactante no iónico) y sustancia aglomerante. En la segunda etapa esa mezcla es asperjada con la porción mayor del surfactante no iónico y luego, en la tercera etapa, se agregan el peróxido, cuando sea apropiado, el catalizador, y el granulado de acuerdo con la invención. Ese método se lleva a cabo usualmente en un lecho fluidizado. En una realización adicional preferida, las etapas individuales no se llevan a cabo completamente de manera separada, de tal forma que hay una cierta cantidad de superposición entre ellas. Tal método se lleva a cabo usualmente en una extrusora, con el fin de obtener granulados en la forma de "megaperlas".

50 Como una alternativa a lo anterior, los granulados de acuerdo con la invención pueden ser mezclados, para el propósito de mezclas con agentes de lavado en una etapa de post dosificación, con otros componentes del agente de lavado tales como fosfatos, zeolitas, abrillantadores o enzimas.

55 Una mezcla de esa clase de post dosificación de los granulados se distingue por una distribución homogénea de los granulados de acuerdo con la invención en la mezcla y puede consistir de, por ejemplo, 5 a 50% de gránulos y de 95 a 50% de tripolifosfato de sodio. Cuando se va a suprimir la apariencia oscura del granulado en la composición del

agente de lavado, esto puede lograrse, por ejemplo, embebiendo los gránulos en gotitas de una sustancia fundible blancuzca ("cera soluble en agua") o, preferiblemente, encapsulando los gránulos en un fusionado consistente de, por ejemplo, una cera soluble en agua, como la descrita en EP-B-0 323 407 B1, un sólido blanco (por ejemplo dióxido de titanio) que es agregado a la fusión con el fin de reforzar el efecto de enmascaramiento de la cápsula.

- 5 El detergente también puede ser formulado como un líquido acuoso que comprende 5-50, preferiblemente 10-35% en peso de agua o como un detergente líquido no acuoso, que contiene no más de 5, preferiblemente 0-1% en peso de agua. Las composiciones detergentes líquidas no acuosas pueden contener otros solventes como vehículos. Son adecuados alcoholes de bajo peso molecular primarios o secundarios, ejemplificados por metanol, etanol, propanol e isopropanol. Se prefieren alcoholes monohídricos para solubilizar el surfactante, pero también pueden utilizarse polioles tales como los que contienen de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono y de 2 a aproximadamente 6 grupos hidroxilo (por ejemplo, 1,3-propanodiol, etilén glicol, glicerina y 1,2-propanodiol). Las composiciones pueden contener desde 5% en peso, a 90% en peso, típicamente 10% en peso a 50% en peso de tales vehículos. Los detergentes también pueden estar presentes como la forma llamada "dosis líquida unitaria".

Una realización adicional de la presente invención es una formulación suavizante para telas que comprende

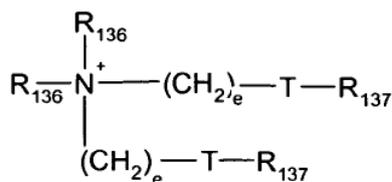
- 15 (a) una composición de matización como se describió anteriormente, y
(b) al menos un suavizante de telas.

Los suavizantes para telas, especialmente los suavizantes de hidrocarburos para telas adecuados para uso aquí se seleccionan de las siguientes clases de compuestos:

- 20 (i) Sales de amonio cuaternarias catiónicas. El contraión de tales sales de amonio cuaternarias catiónicas pueden ser un haluro, tal como cloruro o bromuro, sulfato de metilo, u otros iones conocidos en la literatura. Preferiblemente el contraión es sulfato de metilo o cualquier haluro de alquilo, siendo el más preferido sulfato de metilo para los artículos de la invención agregados a la secadora.

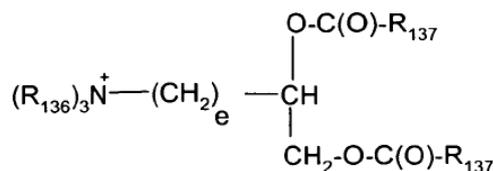
Ejemplos de sales de amonio cuaternario catiónicas incluyen pero no se limitan a:

- 25 (1) Sales de amonio cuaternarias acíclicas que tienen dos cadenas alquilo o alquenoilo C₈ a C₃₀, preferiblemente C₁₂ a C₂₂, tales como: metilsulfato de disebodimetil amonio, metil sulfato de di(sebo hidrogenado) dimetil amonio, metil cloruro de di(sebo hidrogenado) dimetil amonio, metil sulfato de diestearildimetilamonio, metilsulfato de dicododimetil amonio y similares. Se prefiere especialmente si el compuesto suavizante de telas es un material de amonio cuaternario insoluble en agua, el cual comprende un compuesto que tiene dos grupos alquilo o alquenoilo C₁₂ a C₁₈ conectados a la molécula a través de al menos un enlace éster. Se prefiere más si el material de amonio cuaternario tiene dos enlaces éster presentes. Un material de amonio cuaternario enlazado por éster especialmente preferido para uso en la invención puede ser representado por la fórmula:



- 35 donde cada grupo R₁₃₆ se selecciona independientemente de grupos C₁ a C₄ alquilo, hidroxialquilo o C₂ a C₄ alquenoilo; T es -O-C(O)- o -C(O)-O-, y en donde cada grupo R₁₃₇ es independientemente seleccionados de grupos C₈ a C₂₈ alquilo o alquenoilo; y e es un entero de 0 a 5.

Un segundo tipo preferido de material de amonio cuaternario puede ser representado por la fórmula:



donde R₁₃₆, e y R₁₃₇ son como se definió anteriormente.

- 40 (2) Sales de amonio cuaternario cíclicas del tipo imidazolinio tales como metilsulfato de di(sebo hidrogenado) dimetil imidazolinio, metilsulfato de 1-etileno-bis(2-sebo-1-metil) imidazolinio y similares;

(3) Sales de amonio cuaternario diamido tales como: metil-bis(sebo hidrogenado amidoetil)-2-hidroxitil amonio metilo sulfato, metilo bi(seboamidoetil)-2-hidroxipropil amonio metilsulfato y similares;

5 (4) Sales de amonio cuaternario biodegradables tales como N,N-di(aceite de sebo-oxi-etil)-N,N-dimetil amonio metilo sulfato and N,N-di(aceite de sebo-oxi-propil)-N,N-dimetil amonio metilo sulfato. Las sales de amonio cuaternario biodegradables están descritas en por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos 4,137,180, 4,767,547 y 4,789,491 incorporadas como referencia aquí.

Sales de amonio cuaternario biodegradables preferidas incluyen los compuestos diéster catiónicos biodegradables tal como se describe en la patente de los Estados Unidos 4,137,180, incorporada aquí como referencia.

10 (ii) Aminas grasas terciarias que tienen al menos una y preferiblemente dos cadenas alquilo C₈ a C₃₀, preferiblemente C₁₂ a C₂₂. Ejemplos incluyen sebo-di-metilamina endurecida y aminas cíclicas tales como 1-(sebo hidrogenado)amidoetil-2-(sebo hidrogenado)imidazolina. Aminas cíclicas, las cuales pueden ser empleadas para las composiciones aquí, están descritas en la patente de los Estados Unidos 4,806,255 incorporada aquí como referencia.

15 (iii) Ácidos carboxílicos que tienen de 8 a 30 átomos de carbono y un grupo carboxílico por molécula. La porción alquilo tiene 8 a 30, preferiblemente 12 a 22 átomos de carbono. La porción alquilo puede ser lineal o ramificada, saturada o insaturada, siendo preferido un alquilo lineal saturado. El ácido esteárico es un ácido graso preferido para uso en las composiciones aquí. Ejemplos de estos ácidos carboxílicos son los grados comerciales de ácido esteárico y ácido palmítico, y mezclas de los mismos, las cuales pueden contener pequeñas cantidades de otros ácidos.

20 (iv) Ésteres de alcoholes polihídricos tales como ésteres de sorbitano o estearato de glicerol. Los ésteres de sorbitano son los productos de condensación del sorbitol o iso-sorbitol con ácidos grasos tales como ácido esteárico. Ésteres de sorbitano preferidos son monoalquilo. Un ejemplo común de éster de sorbitano es SPAN® 60 (ICI) el cual es una mezcla de estearatos de sorbitano e isosorburo.

(v) Alcoholes grasos, alcoholes grasos etoxilados, alquilfenoles, alquilfenoles etoxilados, aminas grasas etoxiladas, monoglicéridos etoxilados y diglicéridos etoxilados.

25 (vi) Aceites minerales, y polioles tales como polietilén glicol.

Estos suavizantes están descritos de manera más definitiva en la Patente de los Estados Unidos 4,134,838 cuya divulgación se incorpora aquí como referencia. Suavizantes para telas preferidos para su uso son sales de amonio cuaternarias acíclicas. También pueden utilizarse mezclas de los anteriores suavizantes para telas mencionados.

30 La formulación para suavizantes de telas de acuerdo con esta invención comprende aproximadamente 0.001 - 5% en peso, preferiblemente 0.001 - 3% en peso, de la composición de matización, con base en el peso total de la formulación suavizante para telas.

35 La formulación suavizante para telas empleada en la presente invención contiene preferiblemente de forma aproximada 0.1 hasta aproximadamente 95% en peso, con base en el peso total de la composición suavizante para tela, de la formulación suavizante para telas. Se prefiere una cantidad de 0.5 a 50% en peso, especialmente una cantidad de 2 a 50% en peso y lo más preferiblemente una cantidad de 2 a 30% en peso.

40 La composición suavizante para telas puede comprender también aditivos que son habituales para composiciones suavizantes de telas comerciales estándar, por ejemplo alcoholes, tales como etanol, n-propanol, i-propanol, alcoholes polihídricos, por ejemplo glicerol y propilén glicol; surfactantes anfotéricos y no iónicos, por ejemplo derivados carboxilo de imidazol, alcoholes grasos oxetilados, aceite de castor hidrogenado y etoxilado, alquil poliglicósidos, por ejemplo decil poliglucosa y dodecilpoliglucosa, alcoholes grasos, ésteres de ácidos grasos, ácidos grasos, glicéridos de ácidos grasos etoxilados o glicéridos parciales de ácidos grasos; también sales inorgánicas u orgánicas, por ejemplo sales de potasio, sodio o magnesio solubles en agua, solventes no acuosos, reguladores de pH, perfumes, colorantes, agentes hidrotropicos, antiespumantes, agentes antiirredeposición, enzimas, 45 abrillantadores ópticos, agentes antiencogimiento, removedores de manchas, germicidas, fungicidas, agentes para fijación de colorantes o inhibidores de la transferencia de colorantes (como los descritos en WO-A-02/02865), antioxidantes, inhibidores de la corrosión, agentes para la recuperación de arrugas o reducción de la suciedad húmeda, tales como poliorganosiloxanos. Estos últimos dos aditivos están descritos en WO0125385.

50 Tales aditivos se usan preferiblemente en una cantidad de 0 a 30% en peso, con base en el peso total de la composición suavizante para telas. Se prefiere una cantidad de 0 a 20% en peso, especialmente una cantidad de 0 a 10% en peso y lo más preferiblemente una cantidad de 0 a 5% en peso, con base en el peso total de la composición suavizante para telas.

55 Las composiciones suavizantes para telas están preferiblemente en formas acuosas líquidas. Las composiciones suavizantes para telas contienen preferiblemente un contenido de agua de 25 a 90% en peso, con base en el peso total de la composición. Más preferiblemente el contenido de agua es de 50 a 90% en peso, especialmente 60 a 90% en peso.

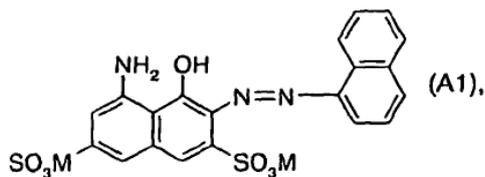
Las composiciones suavizantes para telas tienen preferiblemente un valor de pH de 2.0 a 9.0, especialmente 2.0 a 5.0.

Las composiciones suavizantes para telas pueden ser preparadas, por ejemplo, como sigue:

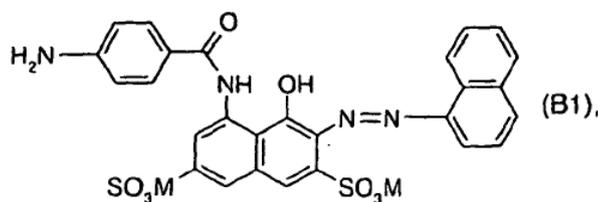
- 5 Primero, se prepara una formulación acuosa del polímero catiónico como se describió anteriormente. La composición de suavizante para telas de acuerdo con la invención se prepara usualmente, pero no exclusivamente, agitando inicialmente la sustancia activa, esto es el componente suavizante para telas con base en hidrocarburos, en estado fundido en agua, luego, cuando se requiere, se agregan los aditivos deseados adicionales y, finalmente, se agrega la formulación del polímero catiónico. La composición suavizante para telas puede también ser preparada, por ejemplo, mezclando un suavizador para telas preformulado con el polímero catiónico.
- 10 Estas composiciones suavizantes para telas se preparan tradicionalmente como dispersiones que contienen por ejemplo hasta 30% en peso de material activo en agua. Usualmente tienen una apariencia turbia. Sin embargo, las formulaciones alternativas que contienen ingredientes activos a niveles de 5 a 40% en peso, junto con solventes pueden prepararse como microemulsiones las cuales tienen una apariencia clara (en cuanto a solventes y formulaciones véase por ejemplo US-A-5,543,067 y WO-A-98/17757).
- 15 Otro aspecto de la invención es el uso de un compuesto tal como se describe anteriormente para la matización de materiales textiles.

Aspectos aún adicionales de la invención son compuestos de las fórmulas

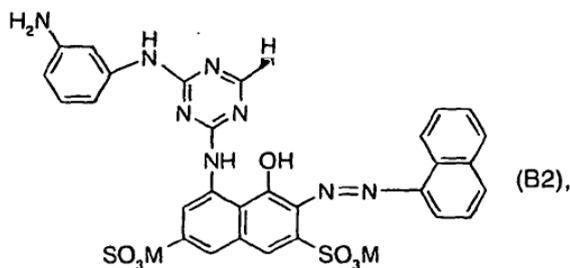
(A1)



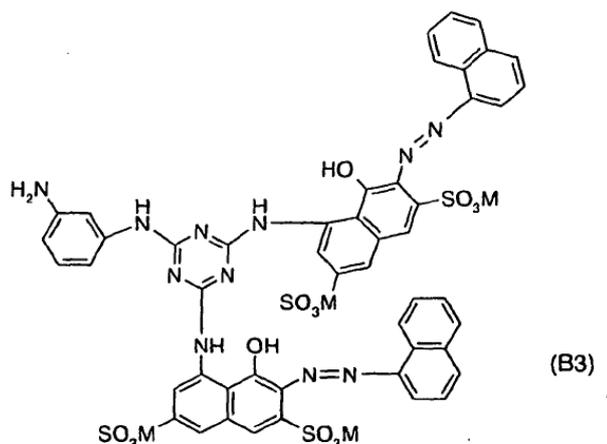
20 (B1)



(B2)



y (B3)



donde M es H o Na. Así, los compuestos pueden estar en la forma de ácidos libres o sus correspondientes sales de sodio. Cuando se disuelven en agua, el grado de disociación de los ácidos libres depende del valor de pH de la solución.

- 5 Todas las definiciones y preferencias descritas anteriormente aplican igualmente para todos los aspectos de la invención.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Procedimientos generales

- 10 La mezcla de ácido sulfónico ftalocianina de zinc con al menos un grupo sulfonilo cloruro se prepara partiendo de ftalocianina de zinc no sustituida. La primera posibilidad es sulfonar la ftalocianina de zinc no sustituida. El grado de sulfonación puede ajustarse mediante el tiempo de sulfonación y la temperatura de sulfonación apropiada. Normalmente, se aísla la correspondiente sal de sodio de ácido sulfónico ftalocianina de zinc. El derivado de ácido sulfónico ftalocianina de zinc es activado a un derivado cloruro de sulfonilo ftalocianina de zinc. La síntesis de la
15 mezcla de ácido sulfónico ftalocianina de zinc también es posible por activación directa de mezclas sólidas secas de ácido sulfónico ftalocianina de zinc preparadas de acuerdo con procedimientos de la literatura.

1 a) Síntesis de una mezcla de ácido sulfónico ftalocianina de Zinc con al menos un cloruro de sulfonilo activo partiendo de ftalocianina de zinc

- 20 Una mezcla de 16.55 ml (31,4 g) de ácido sulfúrico fumante (20% libre de SO₃) y 12.8 ml (24,8 g) de ácido sulfúrico fumante (65% libre de SO₃) se agita a 20°C. En esta solución, se agregan 12.5 g (0.0195 mol) de ftalocianina de zinc (90% activo) durante 5 -10 minutos. La mezcla de reacción se calienta a 75°C y se mantiene durante 30 minutos a esa temperatura. Luego la mezcla de reacción se vierte durante 10 minutos en 330 g de una mezcla de hielo y agua. Con hidróxido de sodio (32% G/G) se ajusta el pH a 7 mientras la temperatura de la solución se mantiene por debajo de 25°C. El ácido sulfónico ftalocianina de zinc crudo se desala por diálisis y se seca por congelación. Rendimiento:
25 13 g. 1.5 g de esta mezcla seca se suspende en 14.94 g (0.128 mol) de ácido clorosulfúrico. La mezcla de reacción se calienta a 87°C y se mantiene durante 30 minutos. Durante 45 minutos, se agrega gota a gota cloruro de tionilo 1.05 ml (1.72 g, 0.014 mol). La mezcla de reacción se mantiene a 87°C durante dos horas más. Luego la solución se deja enfriar a 30°C y se vierte durante 10 minutos en 25 g de una mezcla de hielo/agua. La temperatura de la solución se mantiene entre 0 – 5°C por adición posterior de hielo. El precipitado formado se filtra y se lava con solución de cloruro de sodio (3%). Se obtiene una mezcla de los isómeros bi y tri sulfonados de ftalocianina de zinc (DS = 2 - 3). Por lo tanto, la materia prima es principalmente una mezcla de diferentes ácido bis sulfónico monocloruro de sulfonilo ftalocianina de zinc/ácido cloruro de monosulfonilo ftalocianina de zinc (1 grupo SO₂Cl activo) y derivados de ácido monosulfónico bis-cloruro de sulfonilo ftalocianina de zinc/bis-cloruro de sulfonilo ftalocianina de zinc (2 SO₂Cl activos).

La sulfonación de la ftalocianina de zinc también puede llevarse a cabo con ácido clorosulfúrico.

- 35 1 b) Síntesis de una mezcla de ácido sulfónico ftalocianina de zinc con al menos un cloruro de sulfonilo activo

- La sal de sodio de ácido tetrasulfónico ftalocianina de zinc es una mezcla de diferentes isómeros con un grado promedio de sulfonación de aproximadamente 3.6 – 3.8. Puede obtenerse mediante un procedimiento de sulfonación de la ftalocianina de zinc no sustituida de acuerdo con procedimientos conocidos. Los componentes principales son diversos isómeros de ftalocianinas de zinc tetrasulfonadas y trisulfonadas. Antes de la reacción el material debe ser secado por liofilización o secado por aspersion. La sal de sodio del ácido tetrasulfónico ftalocianina de zinc (3.6 mmol) se agrega lentamente bajo agitación a ácido clorosulfúrico (117.4 mmol) a temperatura ambiente.
40

La mezcla de reacción se calienta a 85-90°C durante 30 minutos y se agita durante 1.5 horas. Durante 90 minutos a esta temperatura se agrega gota a gota cloruro de tionilo (28.6 mmol). La agitación continúa durante otras 2 horas a 87°C. La mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se agrega a un exceso de hielo. El precipitado verde formado se filtra y se lava con cloruro de sodio acuoso (3%). El intermediario verde es utilizado directamente para la siguiente etapa de reacción. La materia prima es principalmente una mezcla de Zinc ftalocianina tris(ácido sulfónico) monosulfonilcloruro/Zinc ftalocianina bis(ácido sulfónico)monosulfonilcloruro (1 grupo SO₂Cl activo) y derivados de Zinc ftalocianina bis(ácido sulfónico) bisulfonil-cloruro/Zinc ftalocianina monosulfónico ácido bis-sulfonilcloruro (2 SO₂Cl activo).

- 5
- 2) Síntesis de un conjugado de ftalocianina de zinc colorante
- 10 El cloruro de sulfonilo ftalocianina de zinc crudo húmedo preparado a partir de 0.0195 moles de ftalocianina de zinc en 1a) se disuelve en hielo-agua fría y se agrega una solución acuosa (0.0195 mol) del correspondiente colorante durante 5 minutos. La mezcla de reacción se ajusta a pH 7 con hidróxido de sodio (32%). La mezcla de reacción se calienta a 50°C y se agita durante 2 horas, después se enfría a 25°C y se agita durante otras ocho horas. Durante el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se mantiene automáticamente a pH 7 con hidróxido de sodio (32%).
- 15 La reacción es monitoreada por TLC (solvente piridina 25 ml/N,N-dietilamina 33 ml/3-metilbutanol 17ml/amoniaco acuosa (25%) 25 ml) o por LC (solvente 1 agua/regulador de bórax pH = 10, TBAHS, solvente 2 metanol/TBHAS con una columna Zorbax Eclipse XDB-fenil. La mezcla de reacción se manipula cuando la reacción de acoplamiento está completa y no se detecta más colorante sin enlazar.

Manipulación y purificación:

- 20 La mezcla de reacción se desaliniza por diálisis (tubos de celulosa, MWCO 12.000 – 14.000, 45 mm* vol/cm: 6.42, espesor de pared: 20 µm) o por nanofiltración a través de una membrana adecuada.

La solución de reacción desalinizada contiene las mezclas isoméricas de los conjugados de colorante con ftalocianina de zinc sulfonada enlazada y ftalocianina de zinc tetrasulfonada como subproducto.

La solución azul obtenida puede ser utilizada directamente en la síntesis de formulaciones líquidas o sólidas.

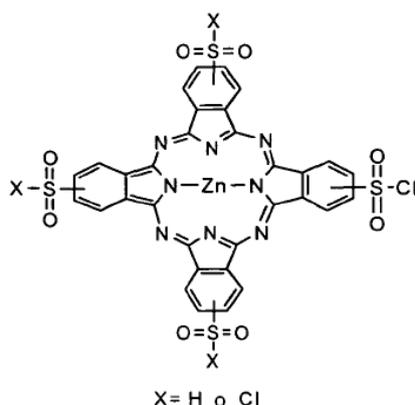
- 25 Puede obtenerse un conjugado sólido de colorante ftalocianina de zinc por liofilización de la solución desalinizada.

Puesto que hay numerosos posibles isómeros con respecto a la posición del grupo ácido sulfónico y la unión sulfonamida, se dan solamente estructuras generales. La función ácido sulfónico puede existir en la forma de ácido libre o como una forma de sal de sodio o una mezcla de los mismos.

Ejemplo A1

- 30 Síntesis de un conjugado de colorante monoazo con ftalocianina de zinc

a) Síntesis de un derivado de cloruro de sulfonilo de ftalocianina de zinc



- 35 Se hacen reaccionar 2.0 g de sal de sodio de ácido tetrasulfónico ftalocianina de zinc, 15 ml de ácido clorosulfúrico y 2.6 ml de cloruro de tionilo como se da en el procedimiento general 1b). La mezcla de reacción se coloca sobre 50 g de hielo. El precipitado se aísla como se describió anteriormente y se usa directamente para reacciones posteriores.

b) Preparación del colorante monoazo:

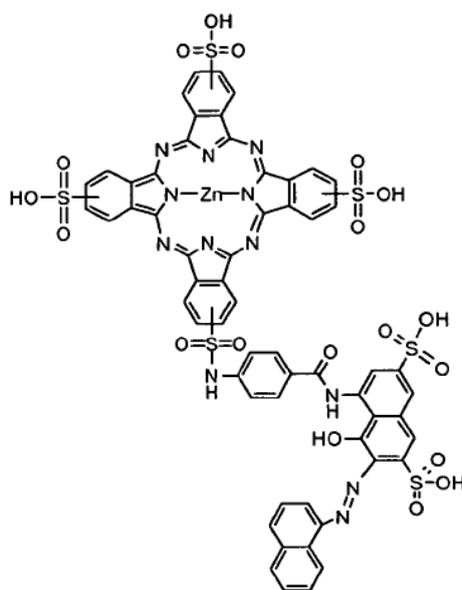
l) Preparación del componente de acoplamiento: se suspenden 0.05 moles de ácido N-(4-aminobenzoi)-H suspendidos en 100 ml de agua y se ajustan a pH 7.5 con solución acuosa de hidróxido de sodio al 30%.

5 II) Suspensión y diazotización de 1-aminonaftaleno: 7.14 g (0.05 mol) se suspende 1-aminonaftaleno en una mezcla de 100 ml de agua y 5 ml de ácido clorhídrico (al 32%). La temperatura de esta suspensión se incrementa a 30°C hasta que se forma una solución. De nuevo se agregan 12 ml de ácido clorhídrico (al 32%). Después la solución se enfría a 0°C con 120 g de hielo. Se agregan 11 ml de una solución 4 N de nitrito de sodio lentamente durante el transcurso de 15 minutos. Durante la adición, la temperatura de la solución debe mantenerse por debajo de 4°C. Se agrega ácido sulfámico (1 M) a la solución para destruir el exceso de nitrito de sodio. Se obtienen 0.05 mol de solución de reacción.

10 III) Acoplamiento: Una solución de 0.05 mol del componente de acoplamiento preparado en I) se enfría hasta 0°C. A esta la solución se agrega la suspensión diazo 0.05 mol preparada en II) durante el transcurso de 30 minutos. Simultáneamente, se ajusta un pH de 7.5 y una temperatura entre 0-5°C con una solución acuosa (20%) de carbonato de sodio. Se obtiene una suspensión violeta. El monitoreo de la reacción se hace por LC. Cuando la reacción está completa, la solución colorante cruda es desalinizada en el tubo de diálisis al pH 8.5 y liofilizada.

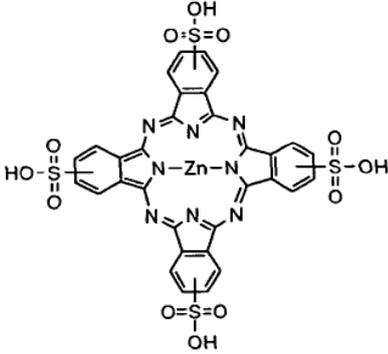
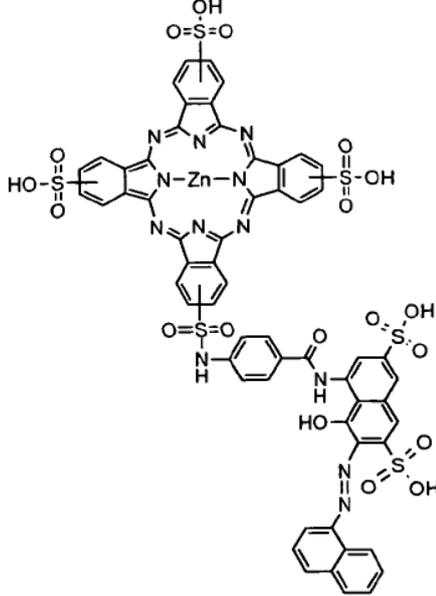
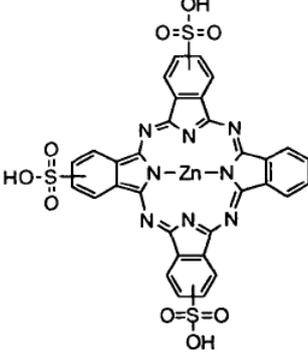
Rendimiento: 48.2 g, UV-vis λ_{\max} = 548 nm.

c) Síntesis del conjugado de colorante ftalocianina de zinc

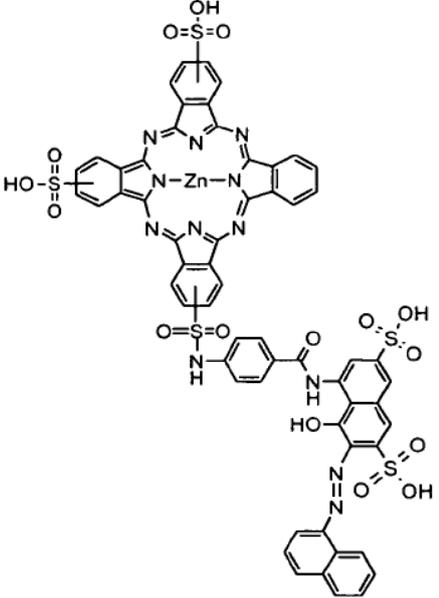


15 Se suspenden 815 mg de cloruro de monosulfonilo de ftalocianina de zinc del ejemplo A1a) en 40 ml de agua a 0°C. Se agrega gota a gota una solución de 527 mg de colorante en 30 ml de agua destilada. Se hace reaccionar la mezcla de reacción, se manipula, se desaliniza y seca de acuerdo con el procedimiento general 2). El producto es obtenido en forma de un sólido azul oscuro.

20 La caracterización fue hecha por espectroscopia UV-vis (λ 540 y λ_{\max} 672 nm) y MS. Las asignaciones para las estructuras detectadas se dan en la siguiente tabla.

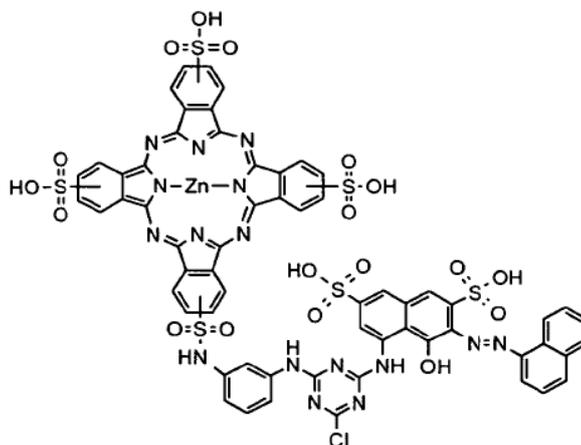
Peso molecular (g/mol)	estructura
896	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms of a phthalocyanine ring. Each of the four peripheral nitrogen atoms is also coordinated to a sulfato group (-SO₃H).</p>
1470	 <p>The structure features a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms of a phthalocyanine ring. Each peripheral nitrogen is coordinated to a sulfato group (-SO₃H). One of the peripheral nitrogen atoms is also coordinated to a complex side chain consisting of a benzamide group linked to a naphthalene ring, which is further substituted with a sulfato group and a hydroxyl group.</p>
816	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms of a phthalocyanine ring. Each of the four peripheral nitrogen atoms is also coordinated to a sulfato group (-SO₃H).</p>

(continuación)

Peso molecular (g/mol)	Estructura
1390	

Ejemplo A2

Síntesis de conjugado de colorante de monoazo triazina con ftalocianina de zinc



5

a) Preparación del colorante monoazo triazina

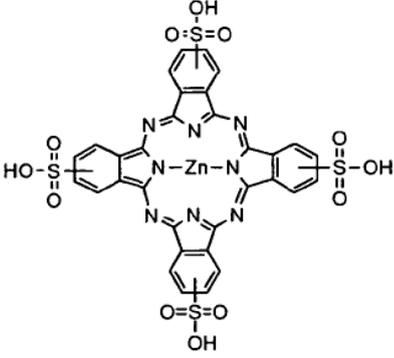
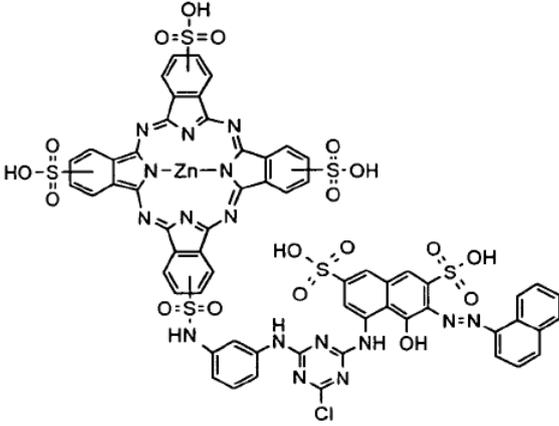
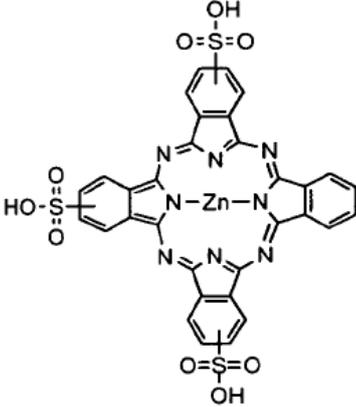
10 l) Síntesis del intermediario monoazo. El ácido monoazo 1-naftilamina-diazo -H se prepara por diazotización de 1-aminonaftaleno comercialmente disponible, acoplamiento con ácido -H acetilado y finalmente, hidrólisis alcalina. La acetilación de ácido -H: Se suspenden 191.9 g (0.5 mol) de ácido -H (83%) en 500 ml de agua y se disuelven a pH 7 por la adición de 48.6 ml de NaOH acuoso (30%). Se agrega lentamente 92.1 g de anhídrido de ácido acético en el transcurso de 10 minutos. La solución de reacción se enfría hasta 10°C mediante la adición de 250 g de hielo, con 118.3 ml de NaOH acuoso (30%) se ajusta un pH de 7. Se agregan 56.2 ml adicionales de NaOH acuoso (30%). Se mantiene un valor de pH de 10.5 durante 1 hora a una temperatura de 30°C mediante la adición de 4.8 ml de NaOH (30%). Por adición de 32.9 ml de HCl acuoso (32%), la solución se ajusta a un valor de pH de 7.2. La solución se enfría a 20°C con 180 g de hielo. La solución de reacción tiene un peso de 1594 g que contiene 0.5 mol del ácido -H acetilado.

15

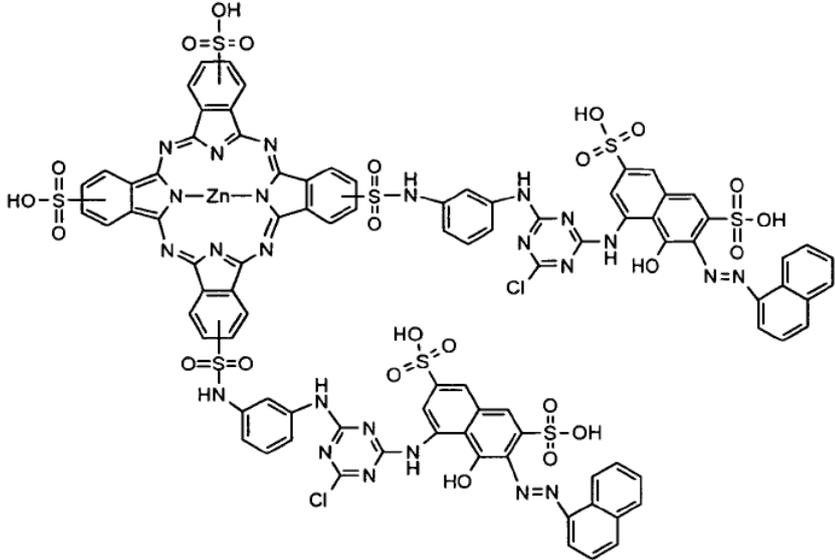
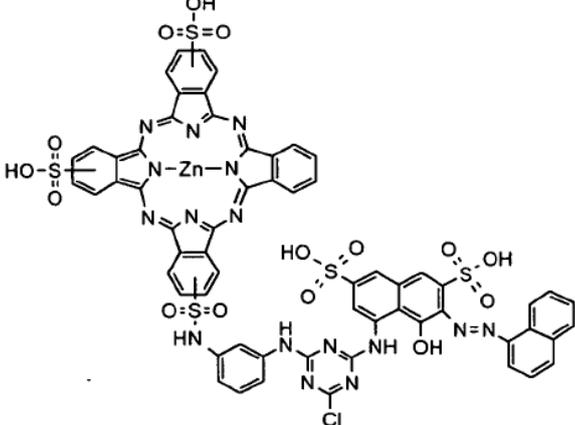
Suspensión y diazotización de 1-naftilamina: En una mezcla de 800 ml de agua y 40.0 ml de HCl acuoso (32%) se agrega – bajo agitación – 57.3 g (0.4 mol) de 1-naftilamina como un fundido. Se agregan 97.2 ml de HCl (al 32%) y

la solución de reacción se enfría a 0°C con 530 g de hielo. Durante el transcurso de 15 minutos, se agregan 90 ml de una solución (4 N) de nitrito de sodio. Durante la adición, la temperatura no debe exceder 4°C. Después de la adición posterior de 11 ml de solución de nitrito de sodio, la mezcla de reacción se agita durante 30 minutos. Se agrega 1 mol de ácido sulfámico para destruir un exceso de nitrito.

- 5 Acoplamiento: 1275 g (0.4 mol) del ácido -H acetilado (pH 4.8) se vierte durante el transcurso de 1 minuto en la suspensión diazo preparada. Se ajusta un valor de pH de 7.5 con 327 ml de solución de carbonato de sodio (20% G/V). La solución se agita a temperatura ambiente durante 12 horas. El volumen total de solución en reacción es alrededor de 3.4 litros.
- 10 Saponificación: Se agregan 340 ml de NaOH (30%) a esta mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calienta a 90°C y se mantiene a esta temperatura durante 3 horas. Mediante la adición de 292.5 ml de HCl (al 32%) se ajusta un valor de pH de 7.5. La suspensión violeta es agitada a temperatura ambiente durante 12 horas. El volumen de la solución de reacción está alrededor de 4 litros. El precipitado formado se filtra. Se obtienen 518.7 g de pasta. Rendimiento: 84.4% (determinado por titulación con nitrito de sodio).
- 15 II) primera condensación: Se prepara una suspensión que consiste de 14.23 g de cloruro cianúrico, 40 ml de agua, 20 g de hielo y 0.4 g de hidrógeno tetraoxofosfato de disodio. Bajo agitación se agregan otros 60 gramos de hielo. La suspensión de reacción se ajusta a pH = 3.5 con ácido clorhídrico. Se agregan 1080.8 g de una solución acuosa que contiene 0.0735 mol de intermediario monoazo en el transcurso de 15 minutos a la suspensión en reacción. La temperatura de reacción durante la adición se mantiene entre 0-5°C por adición de hielo. Simultáneamente se ajusta el pH a 3.5 con una solución acuosa (30%) de hidróxido de sodio. La mezcla de reacción se agita durante otra hora a 0-5°C a pH = 4. Después de esto la mezcla de reacción se deja alcanzar la temperatura ambiente. La mezcla de reacción resultante tiene un peso de 1677.7 g que contienen 0.0735 moles.
- 20 III) segunda condensación: Una solución de 4.02 g (0.0222 mol) de dicloruro de m-fenilendiamina en 25 ml de agua se vierte durante el transcurso de un minuto a 0.022 mol del primer intermedio de condensación preparado de acuerdo con II). Mediante la adición por porciones de solución acuosa de hidróxido de sodio al 30%, se mantiene un valor de pH de 5. La reacción se agita a temperatura ambiente durante 12 horas. La solución se desaliniza en un tubo de diálisis y se liofiliza.
- 25 b) Síntesis del conjugado colorante ftalocianina de zinc: Se suspenden 800 mg de cloruro de monosulfonilo ftalocianina de zinc del ejemplo 1a) en 15 ml de agua a 0°C y se trata, se hace reaccionar y se manipula como se describe en el procedimiento general 2. El producto es obtenido como un sólido azul oscuro.
- 30 La caracterización se hizo por espectroscopia UV-vis (λ 540 nm y λ_{max} 670 nm) y MS. Las asignaciones de las estructuras detectadas se dan en la siguiente tabla.

Peso molecular (g/mol)	Estructura
896	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin ring. Each of the four meso positions of the porphyrin ring is substituted with a sulfonate group (-SO₃H).</p>
1570	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin ring. The meso positions are substituted with sulfonate groups. One of the meso positions is also substituted with a complex side chain consisting of a benzimidazole ring system, a benzene ring with a chlorine atom, and another benzimidazole ring system.</p>
816	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin ring. Each of the four meso positions of the porphyrin ring is substituted with a sulfonate group (-SO₃H).</p>

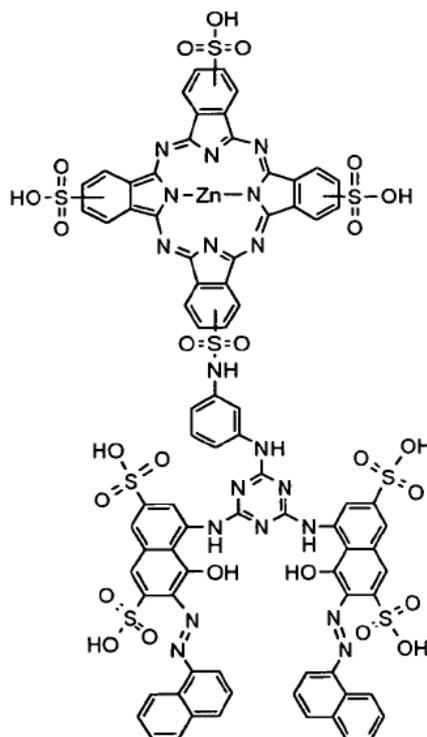
(continuación)

Peso molecular(g/mol)	Estructura
2244	
1490	

En las fórmulas estructurales anteriores la sulfonación de los anillos PC indica las estructuras isoméricas, las cuales son obtenidas. La representación anterior incluye, por lo tanto, todos los isómeros estructurales.

5 Ejemplo A3

Síntesis de conjugado de colorante bis(monoazo) triazina ftalocianina de zinc



a) Preparación del colorante bis(monoazo)-triazina

Este colorante puede ser preparado siguiendo dos procedimientos sintéticos diferentes:

- 5 1) El Monoazo, 1-naftilamina-diazo a ácido -H, se sintetiza de acuerdo con el procedimiento dado en el ejemplo A2. Después de esto, se condensan dos equivalentes molares del monoazo a 1 equivalente molar de cloruro cianúrico, haciéndose la última condensación con 1 equivalente molar de m-fenilendiamina.

- 10 I) Una solución acuosa de 0.060 mol de ácido 5-amino-4-hidroxi-3-(naftalen-1-ilazo)-naftalen-2,7-disulfónico se agita a temperatura ambiente. Se agrega al intermedio una suspensión consistente de 100 ml de hielo agua, 0.1 g de hidrógeno tetraoxofosfato de disodio y 5.53 g (0.03 mol) de cloruro cianúrico. La mezcla de reacción se ajusta y se mantiene con solución acuosa de hidróxido de sodio (30%) a pH 7. Después de 30 minutos la mezcla de reacción se calienta a 70°C y el pH 7 se mantiene durante varias horas hasta que se completa la reacción (la reacción se monitorea por LC). La solución de producto obtenida es utilizada para la tercera etapa de condensación.

- 15 II) A una solución de 0.030 mol de intermedio preparada de acuerdo con I) se agrega una solución de 5.59 g (0.0031 mol) de m-fenilendiamina en 50 ml de agua. La mezcla de reacción se calienta a 95°C y se mantiene un valor de pH de 8.5 mediante la adición de solución acuosa de hidróxido de sodio al 30%. La reacción es monitoreada por LC. Después de 3 horas la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente, se obtiene un volumen de 950 ml de solución. Para el aislamiento del producto, se agregan 237.5 g de cloruro de sodio sólido. La mezcla de reacción se agita durante otras 12 horas. El precipitado formado se filtra y se seca.

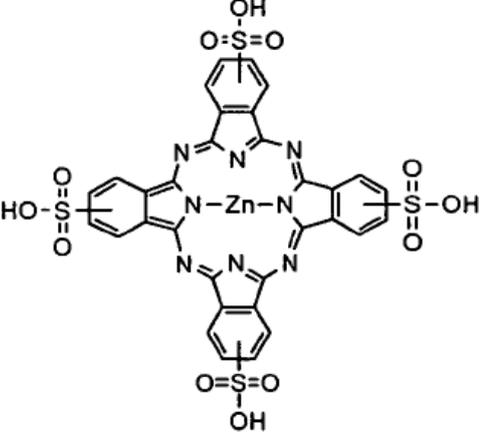
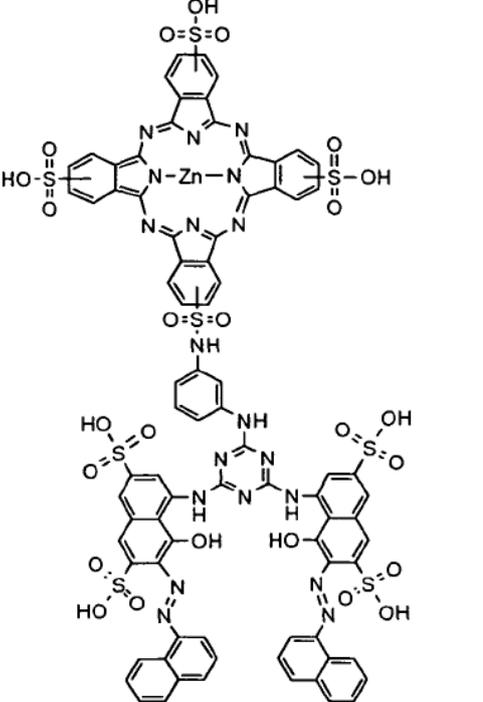
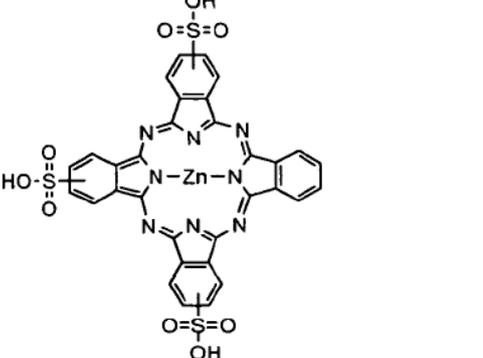
Rendimiento: 42.2 g, UV-vis λ_{\max} = 536 nm.

- 20 2) El mismo colorante puede ser obtenido también mediante una condensación en dos etapas de ácido -H a cloruro cianúrico, acoplamiento de este intermedio con 2.6 equivalentes molares de 1-aminonaftaleno-diazo (= 30% de exceso) y condensación subsecuente con 1,3-fenilendiamina.

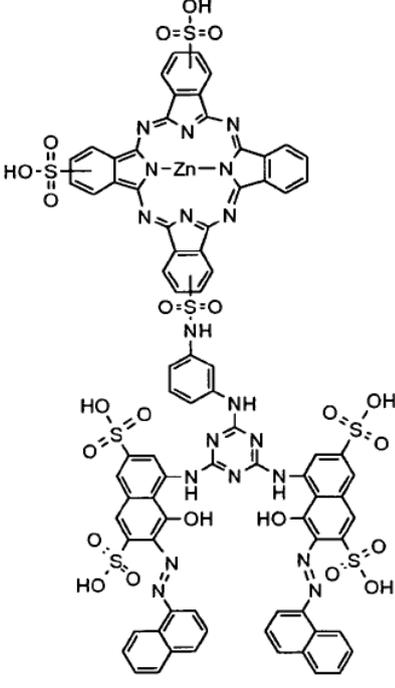
b) Síntesis de un conjugado de colorante bis(monoazo) triazina con ftalocianina de zinc

- 25 Una suspensión de 800 mg de cloruro de monosulfonilo ftalocianina de zinc del ejemplo A1 en 20 ml de hielo agua se trata con colorante bis(monoazo) triazina anterior. La reacción y manipulación se hace de acuerdo con el procedimiento general 2.

La caracterización fue hecha por espectroscopia UV-vis (λ 540 nm y λ_{\max} 670 nm) y MS. Las asignaciones de las estructuras detectadas se dan en la siguiente tabla.

Peso molecular(g/mol)	estructura
896	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. Each of the four meso positions of the porphyrin ring is substituted with a sulfonic acid group (-SO₃H).</p>
2007	 <p>The structure features a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. Two of the meso positions are substituted with sulfonic acid groups (-SO₃H). The other two meso positions are substituted with a bis-sulfonamide linker. This linker consists of a central benzene ring connected via amide bonds (-NH-) to two additional benzene rings. Each of these two benzene rings is substituted with a sulfonic acid group (-SO₃H).</p>
816	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. Two of the meso positions of the porphyrin ring are substituted with sulfonic acid groups (-SO₃H).</p>

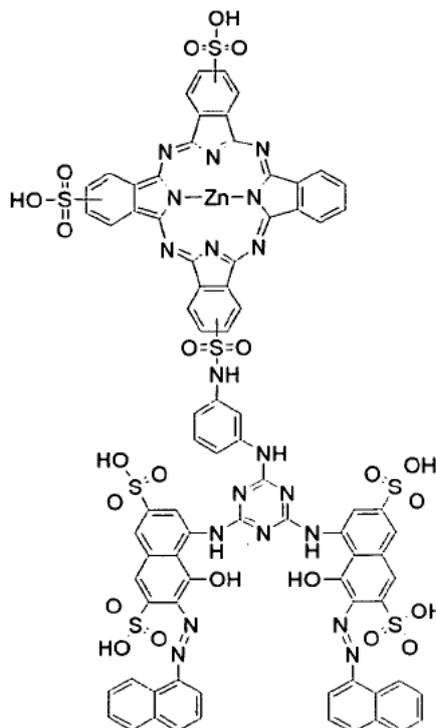
(continuación)

Peso molecular(g/mol)	estructura
1927	

En las fórmulas estructurales anteriores la sulfonación de los anillos PC indican las estructuras isoméricas, las cuales son obtenidas. La representación anterior incluye, por lo tanto, todos los posibles isómeros estructurales.

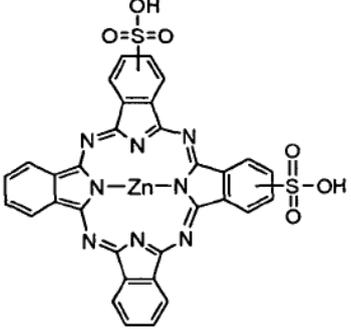
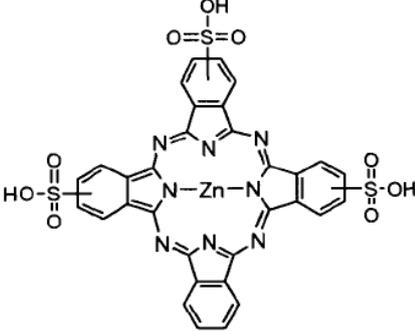
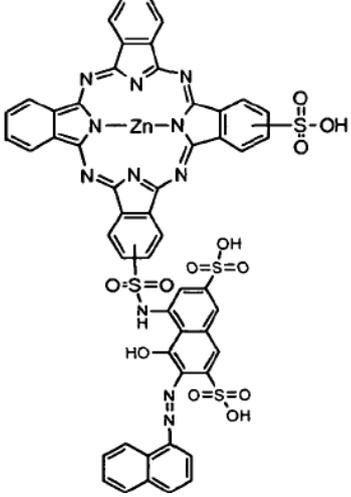
5 **Ejemplo A3b**

Síntesis del conjugado de colorante bis(monoazo) triazina con ftalocianina de zinc

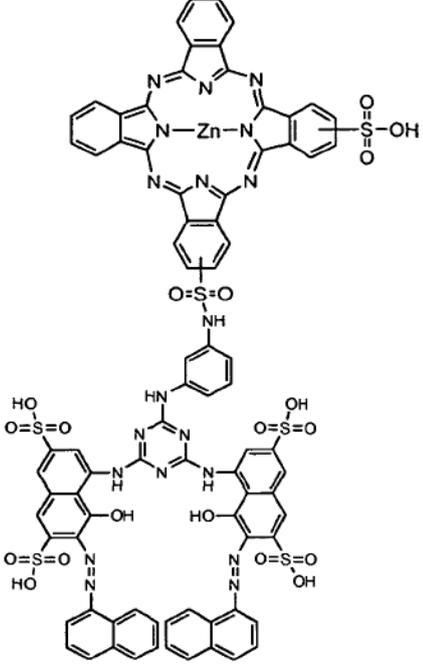
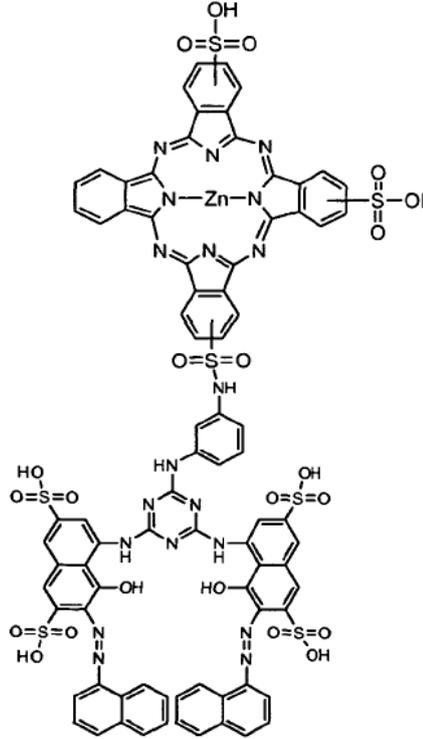


5 Se hacen reaccionar 1.5 g de ftalocianina de zinc, 8.8 ml (14.9 g) de ácido clorosulfónico y 1.0 ml (1.7 g) de cloruro de tionilo como se da en el procedimiento general 1a). La mezcla de reacción se coloca sobre 25 g de hielo. La temperatura se mantiene entre 0-5°C por adición de 140 g de hielo. El precipitado es aislado como se describe en el procedimiento general 1a) y se hace reaccionar directamente. El cloruro de sulfonilo de ftalocianina de zinc crudo se suspende en 50 ml de una mezcla de hielo y agua. Durante 5 minutos, se agrega una solución de un colorante de bis(monoazo) triazina equimolar preparado anteriormente. La mezcla de reacción se hace reaccionar y se manipula por diálisis y se seca por liofilización de acuerdo con el procedimiento general 2).

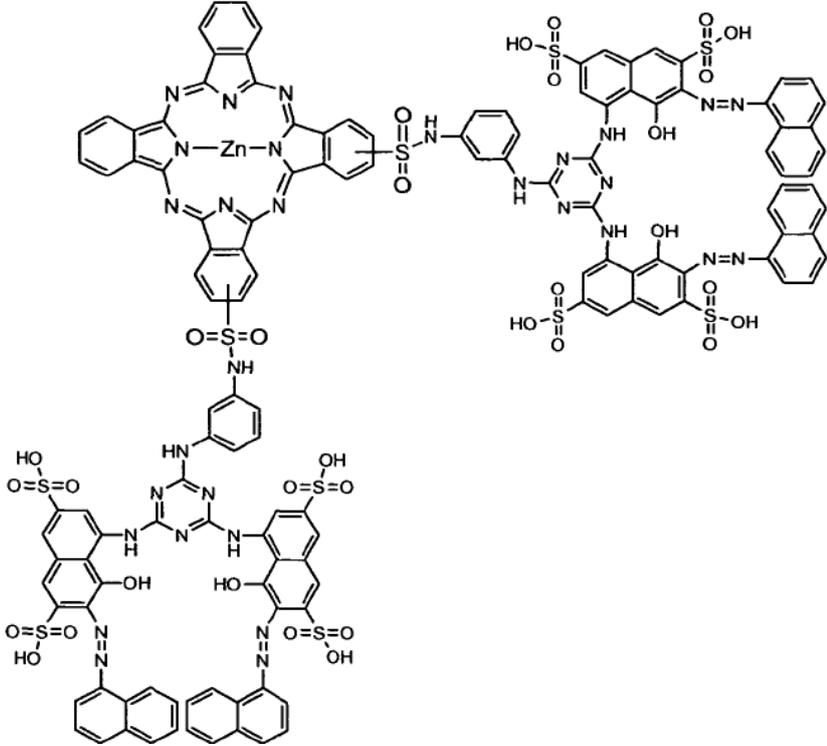
La caracterización se hace por espectroscopia UV-vis (λ 540 nm y λ_{max} 670 nm) y MS. Las asignaciones de las estructuras detectadas se dan en la siguiente tabla:

Peso molecular(g/mol)	Estructura
736	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a phthalocyanine ring. A sulfonic acid group (-SO₃H) is attached to the top benzene ring of the phthalocyanine.</p>
816	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a phthalocyanine ring. Two sulfonic acid groups (-SO₃H) are attached to the top and left benzene rings of the phthalocyanine.</p>
1191	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a phthalocyanine ring. A sulfonic acid group (-SO₃H) is attached to the top benzene ring. A complex bis(monoazo) triazine group is attached to the bottom benzene ring, featuring a central triazine ring with two azo (-N=N-) groups and a sulfonic acid group.</p>

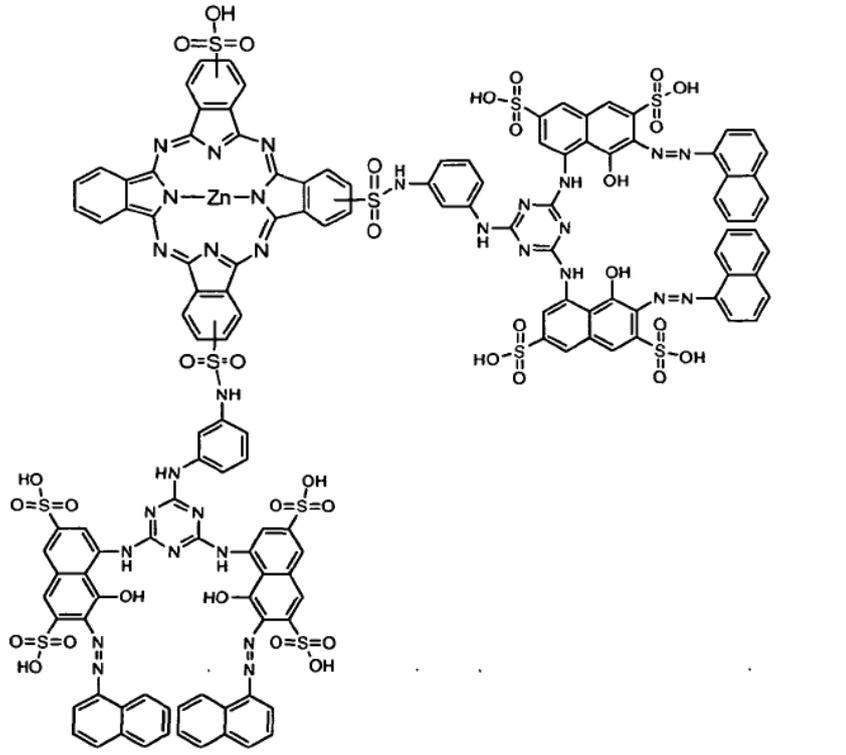
(continuación)

Peso molecular(g/mol)	Estructura
1847	 <p>The structure of compound 1847 features a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms of a porphyrin-like ring system. This central core is substituted with a 4-sulfonatephenyl group, a 4-sulfamoylphenyl group, and two 2,6-dihydroxynaphthalen-1-yl groups. The sulfonate group is represented as a sulfur atom double-bonded to two oxygen atoms and single-bonded to a hydroxyl group. The sulfamoyl group consists of a sulfur atom double-bonded to two oxygen atoms and single-bonded to a nitrogen atom, which is in turn single-bonded to a phenyl ring.</p>
1927	 <p>The structure of compound 1927 is very similar to compound 1847, featuring the same central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms. However, the 4-sulfonatephenyl group is substituted with a 4-hydroxyphenyl group instead of a sulfamoyl group. The other substituents, including the 2,6-dihydroxynaphthalen-1-yl groups and the sulfonate group, remain the same as in compound 1847.</p>

(continuación)

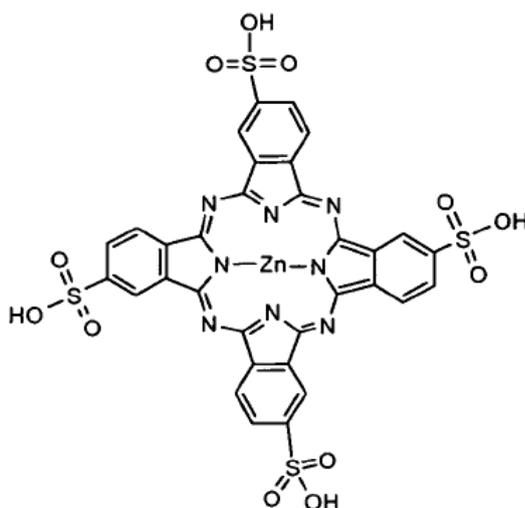
Peso molecular(g/mol)	Estructura
2958	 <p>The chemical structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms in a porphyrin-like ring. The ring is substituted with several groups: a phenyl ring at the top, a sulfonamide group (-SO₂NH-) at the right, and another sulfonamide group (-SO₂NH-) at the bottom. The sulfonamide groups are further substituted with 4-aminophenyl rings, which are in turn linked to 2,6-dihydroxy-3,5-disulfonamido-4-phenylbenzidine moieties. These moieties are further substituted with 2,6-dihydroxy-3,5-disulfonamido-4-phenylbenzidine moieties, creating a complex, multi-ring structure with multiple sulfonate (-SO₃H) and hydroxyl (-OH) groups.</p>

(continuación)

Peso molecular(g/mol)	estructura
3038	 <p>The structure shows a central zinc atom coordinated to four nitrogen atoms of a phthalocyanine ring. Each of the four meso positions of the phthalocyanine ring is substituted with a sulfonate group (-SO₃H). Two of the meso positions are further substituted with complex side chains. One side chain consists of a benzene ring attached to a triazine ring, which is in turn attached to another benzene ring. The other side chain is a 1,2,4,5-tetrahydroquinoline ring system with two sulfonate groups and a hydroxyl group.</p>

Ejemplo A4

- 5 Síntesis de un conjugado de colorante bis(monoazo) triazina de ftalocianina de zinc de



- a) Síntesis de un derivado de ácido 4-tetrasulfónico de ftalocianina de zinc

15 g de una solución al 50% en peso de ácido 4-sulfotálico (30.5 mmol), 2 g (9.11 mmol) de acetato de zinc, 0.2 g (1.02 mmol) de molibdato de amonio y 5 ml de agua destilada se agitan juntos hasta que todos los sólidos se

ES 2 401 836 T3

disuelven. Se agregan 20 g (333 mmol) de urea a esta solución y la mezcla se agita hasta que se disuelve la mayor parte de la urea. Esta mezcla de reacción se vierte en un reactor.

- 5 La mezcla de reacción se calienta a 180°C durante una hora. La temperatura se eleva entonces a 225°C y se mantiene a esa temperatura durante cinco horas. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente, el producto se aísla y caracteriza por espectroscopía UV.

Rendimiento: 11-12 g (crudo).

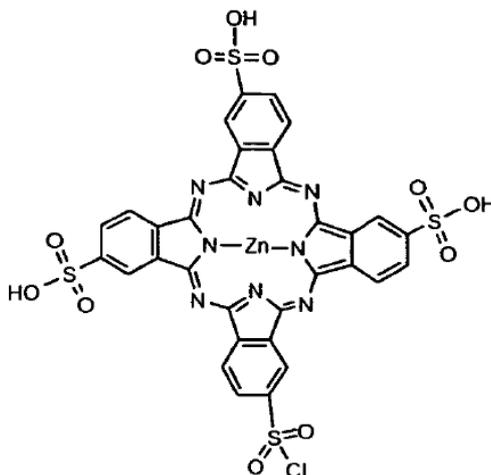
La pureza se verifica por espectroscopía UV-vis, λ_{max} : 669 nm, ϵ : 25.000-35.000.

La muestra cruda se purifica por tratamiento con metanol y diálisis.

Rendimiento: -2 g, λ_{max} : 669 nm, ϵ : 120.000-139.000.

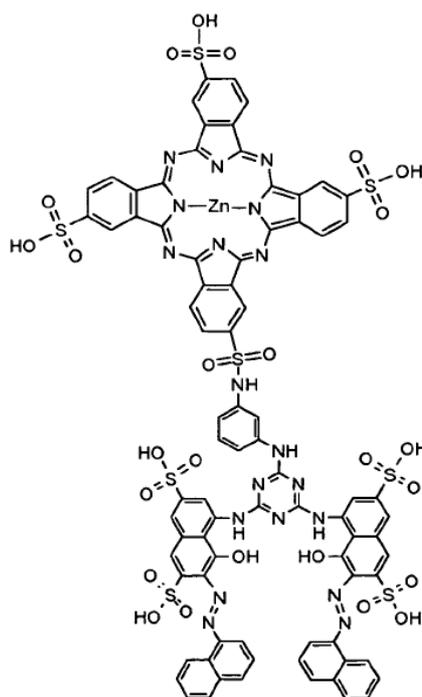
- 10 En contraste con las ftalocianinas de zinc sulfonados descritas en los ejemplos 1-3, esta ftalocianina es sulfonada exclusivamente en la posición 4 o 5.

b) Síntesis de un derivado de mono cloruro de sulfonilo de ácido 4-tetrasulfónico de ftalocianina de zinc



- 15 El ácido 4-tetrasulfónico de ftalocianina de zinc obtenido de acuerdo con el procedimiento en el Ejemplo A4a) es transformado en el cloruro de monosulfonilo de zinc de acuerdo con el procedimiento general 1 b).

c) Síntesis de un conjugado de colorante monoazo de ftalocianina de zinc



La torta húmeda del cloruro de sulfonilo de ftalocianina de zinc del ejemplo A4b) es suspendida en agua y el pH se ajusta a 7 agregando solución 0.1 N de NaOH. Esta se agrega entonces a una solución acuosa del monoazo descrita en el ejemplo A3. La mezcla se hace reaccionar, y se manipula de acuerdo con el procedimiento general 2).

5 Ejemplos de aplicación

Se trata una tela de algodón decolorada con una solución acuosa de los compuestos descritos en los ejemplos de preparación A1-3. Mediante este tratamiento, todas las telas se colorean de azul a violeta. Las telas se exponen en un estado húmedo hasta por 120 minutos, a una lámpara de tungsteno. La intensidad del color azul/violeta de la tela se reduce continuamente por exposición.

10 Experimentos de lavado

Algodón blanqueado se lava con un detergente que contiene fotocatalizadores del ejemplo A1-A3 durante 15 minutos a 30°C. La cantidad de fotocatalizador es 0.04% en peso con base en el peso del detergente. La cantidad de colorante dada en la Tabla 1, ejemplos 1-3 se basa en una resistencia a colorante inicialmente igual medida por una fuerza del colorante inicialmente igual medida por la absorción a 670 nm.

15 Detergente 40gr/kg de tela

Relación tela a licor 1:10

Después de lavar una parte de las telas se exponen a luz de tungsteno durante dos horas (intensidad de luz, medida con un medidor Roline RO-1322 Digital Lux meter en la posición de la tela, está dentro del rango de 17000 Lux). Una parte es secada en la oscuridad. Este ciclo de lavado se repite cuatro veces. Después del cuarto ciclo se determina la cantidad de colorante sobre la tela secada en la oscuridad y sobre la tela secada bajo exposición, utilizando la fórmula K/S de Kubelka-Munck. La cantidad de colorante en la tela secada bajo exposición se da (Tabla 1) como porcentaje de la cantidad de colorante que se determina sobre la tela secada en la oscuridad. Cuanto más bajo es el porcentaje más colorante se degrada durante la exposición a la luz.

20

Tabla 1

Ejemplos	% colorante remanente
Ejemplo B1 (compuesto del Ejemplo A1)	50%
Ejemplo B2 (compuesto del Ejemplo A2)	69%

(continuación)

Ejemplos	% colorante remanente
Ejemplo B3 (compuesto del Ejemplo A3)	45%
Ejemplo B4 (compuesto del Ejemplo A3b)	54%

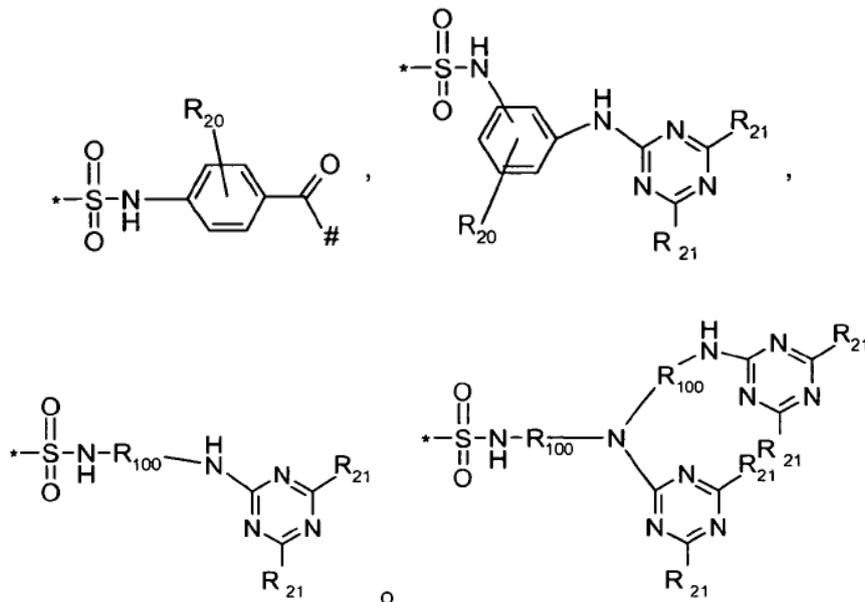
REIVINDICACIONES

1. Compuesto de ftalocianina de Zn-, Ca-, Mg-, Na-, K-, Al, Si-, Ti-, Ge-, Ga-, Zr-, In- o Sn- de la fórmula (1) (PC)-L-(D) (1) a la cual se une al menos un material colorante mono-azo a través de un enlace covalente a covalente a través de un grupo de enlazamiento L en donde

5 PC es el sistema de anillo ftalocianina que contiene el metal;

D es el radical de un material colorante mono-azo; y

L es un grupo



10 en donde

R₂₀ es hidrógeno, C₁- C₈alquilo, C₁-C₈alcoxi o halógeno;

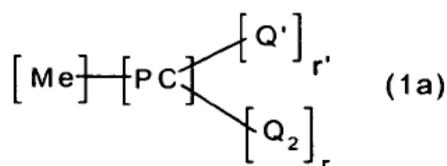
R₂₁ es independientemente D, hidrógeno, OH, Cl o F, con la condición de que al menos uno es D;

R₁₀₀ es C₁-C₈alquileo

* es el punto de unión de PC;

15 # es el punto de unión del colorante.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 de fórmula (1 a)



en la cual

PC es el sistema de anillo de ftalocianina,

20 Me es Zn; Ca; Mg; Na; K; Al-Z₁; Si(IV)-(Z₁)₂; Ti(IV)-(Z₁)₂; Ge(IV)-(Z₁)₂; Ga(III)-Z₁; Zr(IV)-(Z₁)₂; In(III)-Z₁ o Sn(IV)-(Z₁)₂

Z₁ es un ión alcanolato; un ión hidroxilo; R₀COO⁻; ClO₄⁻; BF₄⁻; PF₆⁻; R₀SO₃⁻; SO₄²⁻; NO₃⁻; F⁻; Cl⁻; Br⁻; I⁻; ión citrato; ión tartrato o ión oxalato, en donde Ro es hidrógeno; o alquilo C₁-C₁₈ no sustituido;

r es 0; 1; 2; 3 o 4;

r' es 1; 2; 3 o 4;

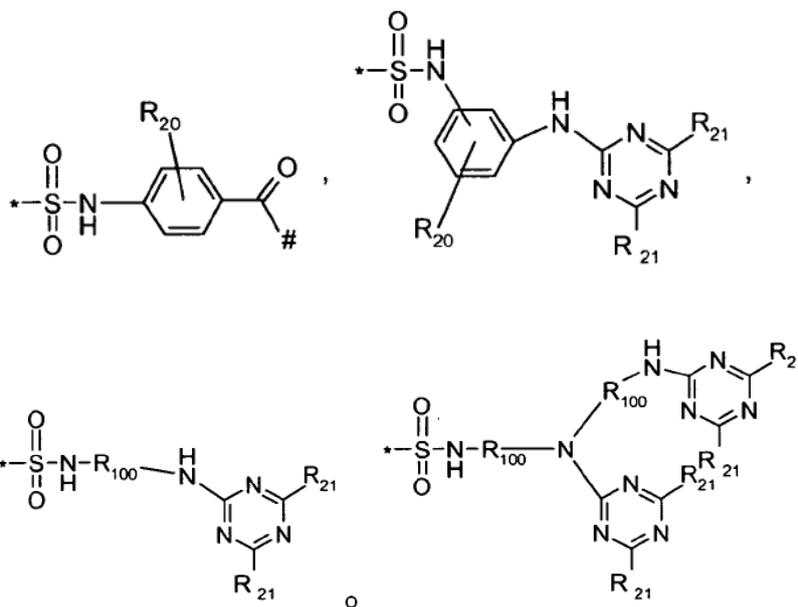
- 5 cada Q₂ es independientemente uno de otro -SO₃⁻ M⁺ o un grupo -(CH₂)_m-COO⁻ M⁺; en donde M⁺ es H⁺, un ión de metal alcalino o el ión amonio y m es 0 o un número de 1 a 12;

cada Q' es independientemente uno de otro una unidad estructural de fórmula -L-D en donde

D es el radical de un material colorante mono-azo; y

L es un grupo

10



en donde

R₂₀ es hidrógeno, C₁- C₈alquilo, C₁-C₈alcoxi o halógeno;

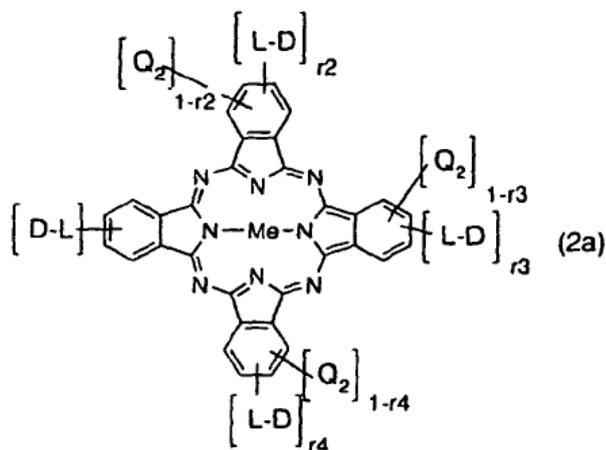
R₂₁ es independientemente D, hidrógeno, OH, Cl o F, con la condición de que al menos uno es D;

- 15 R₁₀₀ es C₁-C₈alquileo

* es el punto de unión de PC;

es el punto de unión del colorante.

3. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 de fórmula (2a)



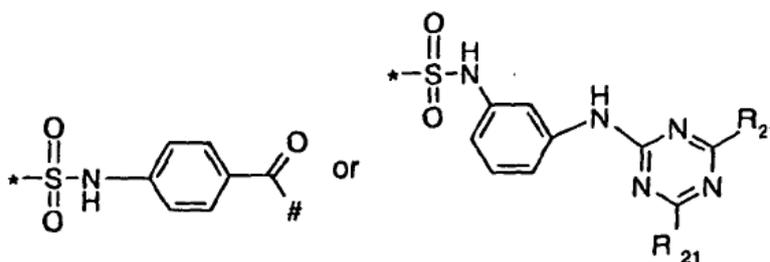
en donde

Me es Zn, AlZ₁, Si(IV)-(Z₁)₂ o Ti(IV)-(Z₁)₂, en donde Z₁ es cloruro, fluoruro, bromo o hidroxilo;

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

D es el radical de un material colorante;

L es un grupo



en donde

10 R₂₁ es independientemente D, hidrógeno, OH, Cl o F con la condición de que al menos uno es D; * es el punto de unión de PC, # es el punto de unión de D;

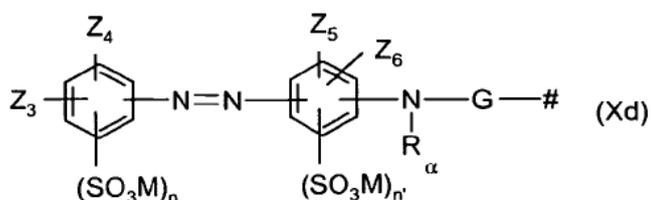
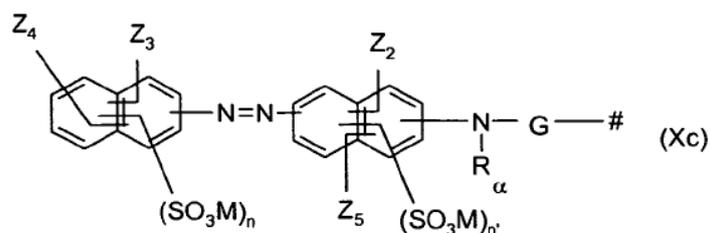
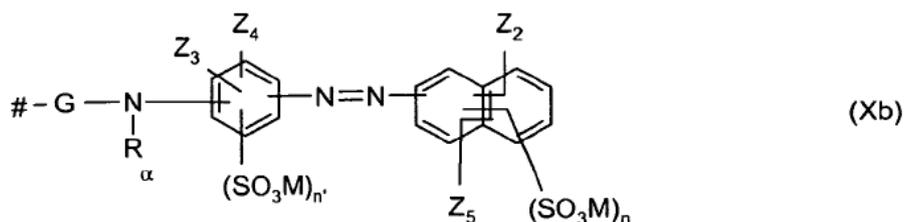
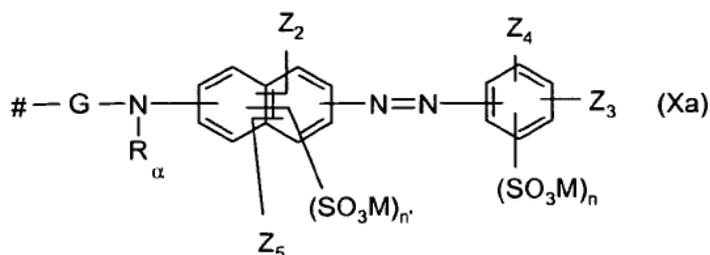
r₂ es 0 o 1,

r₃ es 0 o 1, y

r₄ es 0 o 1.

15 4. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde Me es Zn.

5. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde cada D es independientemente uno de otro un radical de material colorante de las fórmulas Xa, Xb, Xc o Xd



5 en donde

marca el enlace al grupo puente L,

10 R_α es hidrógeno; alquilo C₁-C₄ no sustituido, lineal o ramificado; alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; arilo no sustituido o arilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alcoxi y C₁-C₄alquilo,

15 Z₂, Z₃, Z₄, Z₅ y Z₆ son independientemente uno de otro hidrógeno; alquilo C₁-C₄ no sustituido, lineal o ramificado; alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi no sustituido, lineal o ramificado o alcoxi C₁-C₄ lineal o ramificado, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; halógeno; OH; SO₂CH₂CH₂SO₃H; NO₂; COOH; COOC₁-C₄alquilo; NH₂; NHC₁-C₄alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₄alquilo, CN o COOH; N(C₁-C₄alquil)C₁-C₄alquilo, en donde los grupos alquilo pueden estar sustituidos uno independientemente del otro por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₄alquilo, CN y COOH; NH-arilo; NH-arilo, en donde el arilo está sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de hidroxilo,

20

ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo y C₁-C₄alcoxi; NHCOC₁-C₄alquilo o NHCOOC₁-C₄alquilo,

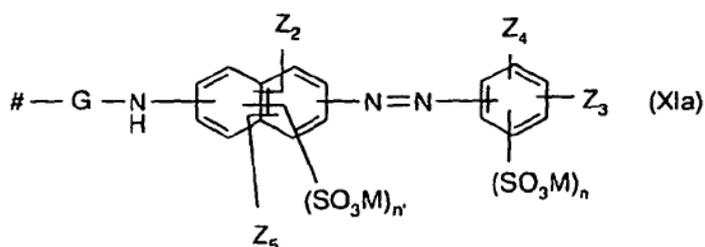
5 G es un enlace directo; COOC₁-C₄alquileo; arileno no sustituido; arileno el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alcoxi y C₁-C₄alquilo; alquileo alquileo C1-C4 o C₁-C₄-alquileo el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alcoxi y C₁-C₄alquilo; o -CO-arileno,

n es 0; 1; 2 o 3,

n' es 0; 1 o 2,

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

6. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde cada D es independientemente uno de otro un radical de material colorante de las fórmulas XIa, XIb, XIc o XId >



en donde

15 # marca el enlace al grupo puente L,

20 Z₂ es lineal o ramificado, alquilo C₁-C₂ no sustituido; alquilo C₁-C₂ lineal o ramificado, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alquilo, fenilo, naftilo y piridilo u OH,

25 Z₃ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido lineal o ramificado o ; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NHC₁-C₂alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₂alquilo, CN o COOH; NHCOC₁-C₂alquilo o NHCOOC₁-C₂alquilo,

30 Z₄ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano; SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NHC₁-C₂alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₂alquilo, CN o COOH; NHCOC₁-C₂alquilo o NHCOOC₁-C₂alquilo,

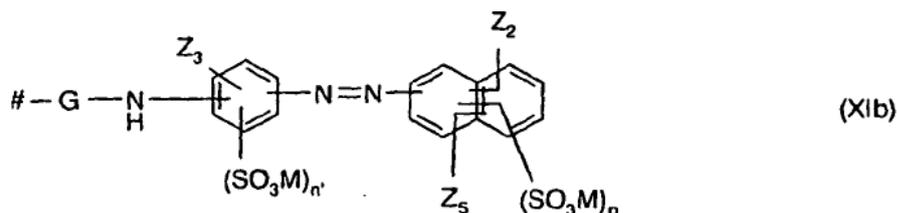
35 Z₅ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo;

40 G es un enlace directo; COOC₁-C₂alquileo; arileno no sustituido; arileno el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, Sb3H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo; alquileo C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alquileo el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo,

n es 0, 1; 2 o 3,

n' es 0, 1 o 2,

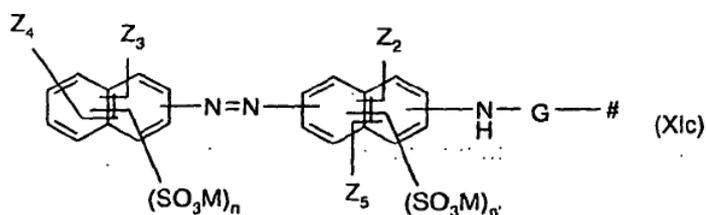
cada M es independientemente uno de otro hidrógeno; Na⁺ o K⁺;



en donde

marca el enlace al grupo puente L,

- 5 Z₂ es alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H; -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alquilo, fenilo, naftilo y piridilo u OH,
- 10 Z₃ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NHC₁-C₂alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₂alquilo, CN o COOH; NHCOC₁-C₂alquilo o NHCOOC₁-C₂alquilo,
- 15 Z₅ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo;
- G es un enlace directo; COOC₁-C₂alquileo; arileno no sustituido; arileno el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo; alquileo C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alquileo el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo,
- n es 0, 1; 2 o 3,
- n' es 0, 1 o 2,
- 25 cada M es independientemente uno de otro hidrógeno; Na⁺ o K⁺;



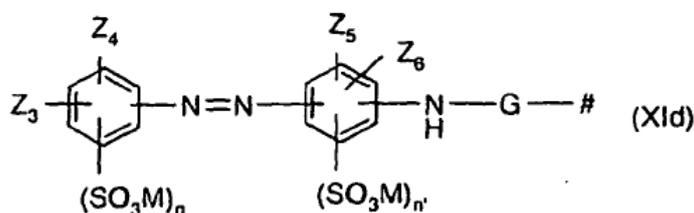
en donde

marca el enlace al grupo puente L,

- 30 Z₂ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂,
- 35 Z₃ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el

grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NHC₁-C₂alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₂alquilo, CN o COOH; NHCOC₁-C₂alquilo o NHCOOC₁-C₂alquilo,

- 5 Z₄ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NHC₁-C₂alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₂alquilo, CN o COOH; NHCOC₁-C₂alquilo o NHCOOC₁-C₂alquilo,
- 10 Z₅ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; NO₂,
- 15 G es un enlace directo; COOC₁-C₂alquilenos; arileno no sustituido; arileno el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo; alquilenos C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alquilenos el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo,
- 20 n es 0, 1; 2 o 3,
n' es 0, 1 o 2,
cada M es independientemente uno de otro hidrógeno; Na⁺ o K⁺;



en donde

- 25 # marca el enlace al grupo puente L,
- 30 Z₃ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; SO₂CH₂CH₂SO₃H; o NO₂,
- 35 Z₄ es alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; SO₂CH₂CH₂SO₃H; o NO₂,
- 40 Z₅ es hidrógeno; alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; C₁-C₂-alcoxi C₁-C₂-alcoxi no sustituido, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; OH; NO₂; NH₂; NHC₁-C₂alquilo, en donde el grupo alquilo puede estar sustituido por al menos un sustituyente escogido del grupo consistente de OH, NH₂, C₁-C₂alquilo, CN o COOH; NHCOC₁-C₂alquilo o NHCOOC₁-C₂alquilo,
- 45 Z₆ es alquilo C₁-C₂ no sustituido; C₁-C₂-alquilo, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi, fenilo, naftilo y piridilo; alcoxi C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alcoxi, el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquilo, fenilo, naftilo y piridilo; o NO₂,

G es un enlace directo; COOC₁-C₂alquileo; arileno no sustituido; arileno el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo; alquileo C₁-C₂ no sustituido o C₁-C₂-alquileo el cual está sustituido por al menos un sustituyente escogido el grupo consistente de hidroxilo, ciano, NO₂, SO₃H, -NH₂, carboxilo, carb-C₁-C₂alcoxi, C₁-C₂alcoxi y C₁-C₂alquilo,

5

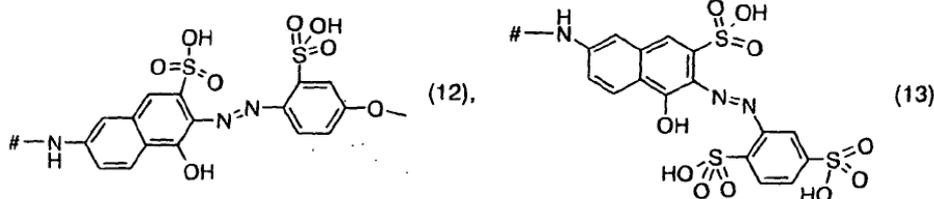
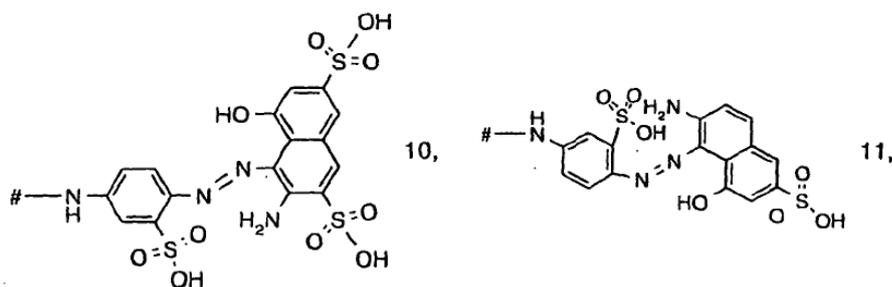
n es 0, 1; 2 o 3,

n' es 0, 1 o 2,

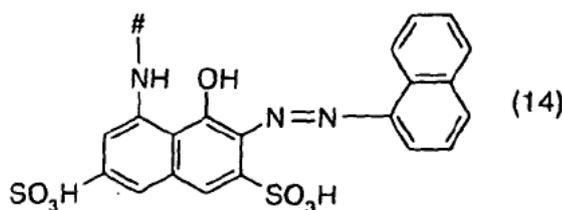
cada M es independientemente uno de otro hidrógeno; Na⁺ o K⁺

10

7. Un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde cada D es independientemente uno de otro un compuesto de las fórmulas 10, 11, 12, 13 o 14

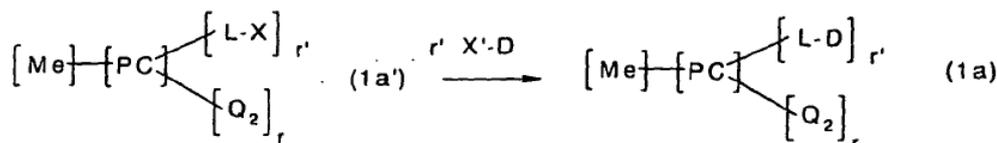


o



15 L. en donde # marca el enlace al grupo puente

8. Un proceso para producir compuestos de fórmula (1 a)



en donde X y X' es un grupo saliente y

todos los demás sustituyentes tienen el significado como se definió en la reivindicación 3.

20

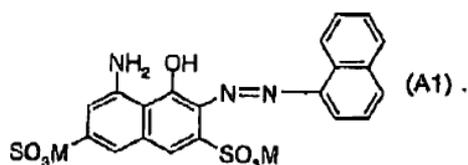
9. Una composición de matización en forma de un gránulo que comprende

- a) de 2 a 75% en peso (% en peso) de al menos un compuesto de ftalocianina como se define en la reivindicación 1, con base en el peso total del granulado,
- b) de 10 a 95% en peso de al menos un aditivo adicional, con base en el peso total del granulado, y
- c) de 0 a 15% en peso de agua, con base en el peso total del granulado.

5 10. Una composición de matización en forma líquida que comprende

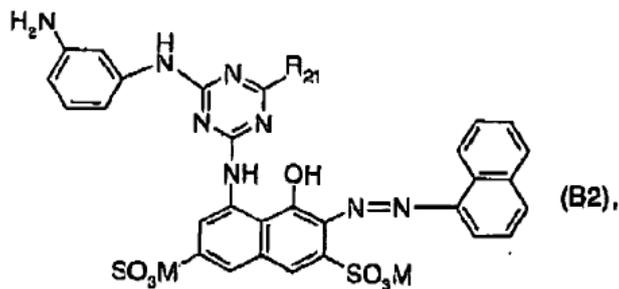
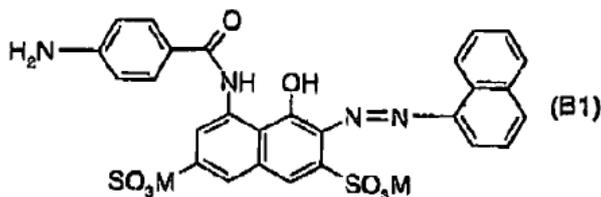
- (a) 0.01 - 95% en peso de un compuesto de ftalocianina de la fórmula (1) como se define en la reivindicación 1, con base en el peso total de la formulación líquida,
- (b) 5 - 99.99% en peso, con base en el peso total de la formulación líquida, de al menos un solvente y
- (c) 0 - 10% en peso, con base en el peso total de la formulación líquida, de al menos un aditivo adicional.

10 11. Un compuesto de la fórmula (A1)

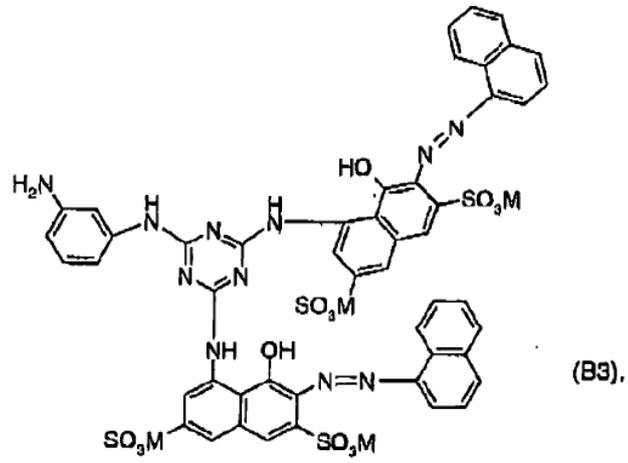


en donde M es H o Na.

12. Un compuesto de fórmula (B1), (B2) o (B3)



15 en donde R₂₁ es independientemente D1 hidrógeno, OH Cl o F con la condición de que al menos uno es D; por lo cual D es el radical de un material colorante mono-azo,



en donde M es H o Na.