



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 473**

51 Int. Cl.:

D21H 21/30 (2006.01)

D21H 19/36 (2006.01)

D21H 17/51 (2006.01)

C09B 23/14 (2006.01)

C09B 67/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03735531 .0**

86 Fecha de presentación : **03.06.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1511901**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2005**

54 Título: **Pigmentos de blanqueo.**

30 Prioridad: **11.06.2002 EP 02405474**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es: **Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.**
Klybeckstrasse 141
4057 Basel, CH

72 Inventor/es: **Cuesta, Fabienne;**
Naef, Roland;
Deisenroth, Ted;
Rohringer, Peter;
Grienenberger, Marc, Roger y
Schroeder, Serge

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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

Pigmentos de blanqueo.

El presente invento se refiere a nuevos pigmentos de blanqueo obtenidos mediante reacción de un policondensado de melamina-formaldehído y/o melamina-urea con un agente de blanqueo fluorescente soluble en agua conteniendo grupos polimerizables, un procedimiento para la preparación de los pigmentos de blanqueo y su empleo para el blanqueo fluorescente de papel, especialmente en recubrimiento para el blanqueo fluorescente y mejora de factores de protección solar de materiales textiles y para mejorar el aspecto de composiciones detergentes sólidas. Además se describen ciertos nuevos agentes de blanqueo fluorescentes apropiados para la preparación de pigmentos de blanqueo y un procedimiento para su preparación.

Composiciones de revestimiento acuosas se utilizan extensivamente en la producción de papeles y cartones recubiertos. Con la finalidad de blanqueo las composiciones de recubrimiento generalmente comprenden agentes de blanqueo fluorescentes aniónicos, cuya acción es altamente dependiente de la cantidad y naturaleza de los co-ligantes utilizados. El uso de composiciones de recubrimiento catiónicos, por ejemplo para papeles de chorro de tinta, resulta en una pérdida de efecto, por ejemplo pobre solidez a la luz, corrimiento en envases de alimentos y un deterioro en la imprimabilidad. Problemas similares pueden ocurrir también en el caso de aplicaciones en prensas de pulpa o apresto.

Un medio para resolver estos problemas se ha descrito en WO 01/11140 A1, en donde se utilizan como pigmentos de blanqueo para composiciones de recubrimiento mezclas mecánicas de productos de policondensación de melamina-formaldehído o fenol formaldehído junto con agentes de blanqueo fluorescentes acuosolubles. Sin embargo, estas mezclas adolecen de la desventaja de que solo se incorporan cantidades muy reducidas de agentes de blanqueo fluorescente en grandes cantidades del policondensado, conduciendo así a dificultades en la dosificación y resultando en la presencia de grandes cantidades del policondensado en la composición de recubrimiento, lo cual puede ser indeseable.

La GB 2 284 829A describe una composición de relleno que comprende un polímero orgánico insoluble en agua, que es de preferencia una resina de urea/formaldehído, junto con un agente de blanqueo fluorescente. Sin embargo se ha encontrado que solo cantidades relativamente pequeñas de agentes de blanqueo son aptas para incorporarse en estos polímeros.

En la US 4.405.751 se describen dispersiones acuosas de resinas aminoplásticas que pueden prepararse en presencia de colorantes o agentes de blanqueo fluorescentes. Sin embargo no se revela indicación del grado de blancura obtenible con estas dispersiones y los blanqueadores utilizados son productos convencionales típicos.

En la GB 1.533.353 se describen soluciones acuosas similares de agentes de blanqueo fluorescentes convencionales solubles en agua y pre-condensados de aminoplastos, pero el objeto del invento es proporcionar soluciones acuosas concentradas que sean estables al almacenamiento.

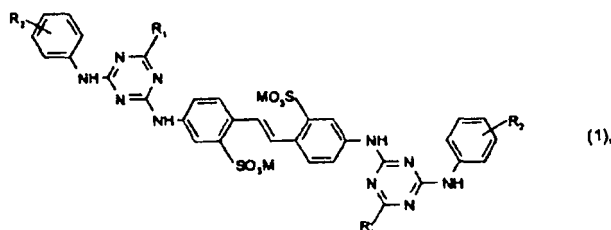
La GB 1.391.393 describe una composición de recubrimiento para blanqueo de papel en donde se supera la influencia negativa de ligantes de látex sintéticos sobre los efectos de blanqueo de agentes de blanqueo fluorescentes convencionales. La composición comprende una resina de amida/formaldehído y un alcohol o éter oxietilado u oxipropilado soluble en agua respectivo tal como tal como polietilenglicol. De nuevo se utilizan agentes de blanqueo fluorescentes convencionales con lo que se requieren cantidades considerables para obtener altos grados de blancura.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que las composiciones de recubrimientos que poseen superiores propiedades resulta en la incorporación de un pigmento de blanqueo resultante de la reacción de un policondensado de melamina-formaldehído y/o melamina-urea con un agente de blanqueo fluorescente soluble que contiene grupos polimerizables, puesto que el blanqueador fluorescente se protege de influencias ambientales.

Así pues, el presente invento se refiere a un pigmento de blanqueo que comprende el producto de reacción de

(a) un producto de policondensación de melamina-formaldehído y/o melamina-urea y

(b) un agente de blanqueo fluorescente soluble en agua de la fórmula



ES 2 290 473 T3

en donde

R_1 represente -OH, -Oalquilo C_1-C_4 , -Oarilo, -NH₂, -NHalquilo C_1-C_4 , -N(alquilo C_1-C_4)₂, -NH-hidroخالquilo C_2-C_4 , N(hidroخالquilo C_2-C_4)₂, N(alquilo C_1-C_4) (hidroخالquilo C_2-C_4), -NHalcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , -N(alcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4)₂, morfolino, piperidino, pirrolidino o el residuo de un amino ácido del que se ha extraído un átomo de hidrógeno del grupo amino,

R'_2 representa -CONH₂, -CONHalquilo C_1-C_4 o -COOM y

M es hidrógeno, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, alquilamonio C_1-C_4 mono- di-, tri- o tetra-sustituido o hidroخالquilamonio C_2-C_4 o sus mezclas.

En un aspecto preferido del invento el componente (a) es un producto de policondensación de melamina formaldehído.

Productos de condensación de melamina y formaldehído, también referidos como resinas de melamina-formaldehído (MF) son resinas aminoplásticas.

Los citados productos de condensación se preparan mediante reacción catalizada por ácido o base de melamina en una reacción de metilolación con soluciones de formaldehído acuosas para formar compuesto de N-metilol. Con la extensión del tiempo de reacción o aumentando la temperatura los grupos de metilol se hacen reaccionar luego con melamina adicional, formando puentes de etileno o - cuando grupos de metilol reaccionan entre sí - puentes de metilol éter.

La reacción se detiene en la etapa en donde están presentes productos de condensación preliminares que todavía son solubles o fundibles, con el fin de adicionar rellenos si se desea. Para mejorar la solubilidad de estos productos de condensación preliminares algunos de los grupos de metilol todavía restantes pueden, en adición, eterificarse.

La eterificación de los compuestos de N-metilol puede llevarse a cabo también, después de destilación azeotrópica del agua con alcoholes o glicoles, o mediante secado por pulverización, eterificando las metilo-melaminas prácticamente exentas de agua con alcoholes o glicoles inferiores, con la adición de catalizadores ácidos o alcalinos, neutralizando después de eterificación y, cuando sea apropiado, separando por destilación el exceso de alcohol o glicol.

La mayoría de resinas preferidas son tri- o penta-metilolmelaminas que pueden eterificarse con, por ejemplo, metanol o mezclas de metanol/dietilenglicol.

Además, en el compuesto de fórmula (1), R_1 representa, de preferencia -NH₂, -NHalquilo C_1-C_4 , -N(alquilo C_1-C_4)₂, -NH-hidroخالquilo C_2-C_4 , -N(hidroخالquilo C_2-C_4)₂, -N(alquilo C_1-C_4) (hidroخالquilo C_2-C_4), -NHalcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , -N(alcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4)₂, morfolino, piperidino o pirrolidino, especialmente R_1 representa -N(alquilo C_1-C_4)₂, -N(hidroخالquilo C_2-C_4)₂, -N(alquilo C_1-C_4) (hidroخالquilo C_2-C_4), -N(alcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4)₂ o morfolino.

Alternativamente en el compuesto de fórmula (1), R_1 representa, de preferencia, un residuo aminoácido del que se ha extraído un átomo de hidrógeno del grupo amino, especialmente los residuos de aminoácido R_1 que se derivan de glicina, alanina, sarcosina, serina, cisteína, fenilalanina, tirosina (4-hidroxifenilalanina), diiodotirosina, triptófano (beta-indolilalanina), histidina ((beta-imidazolilalanina), ácido alfa-aminobutírico, metionina, valina (ácido alfa-aminoisovalérico), norvalina, leucina (ácido alfa-aminoisocaproico), isoleucina (ácido alfa-amino-beta-metilvalérico), norleucina (ácido alfa-amino-n-caproico), arginina, ornitina (ácido alfa,delta-diaminovalérico), lisina (ácido alfa,épsilon-diaminocaproico), ácido aspártico (ácido aminosuccínico), ácido glutámico (ácido alfa-aminoglutárico), treonina, ácido hidroxiglutámico, ácido iminodiacético o taurina, o una mezcla o un isómero óptico respectivo, con lo que se prefiere residuos de particularmente sarcosina, taurina, ácido iminodiacético y ácido aspártico y, mas especialmente, un ácido aspártico o un residuo de sarcosina.

M, en el compuesto de fórmula (1) representa, de preferencia, hidrógeno, sodio o potasio.

Agentes de blanqueo fluorescentes solubles en agua mas preferidos son los de fórmula (1) en donde R_1 representa un radical de sarcosina, taurina o ácido aspártico, R_2 es -CONH₂, -CONHalquilo C_1-C_4 , especialmente -CONHCH₃ o -COOM y M es sodio.

Los radicales de alquilo C_1-C_4 son, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo o n-butilo; estos pueden estar no sustituidos o sustituidos por halógeno, por ejemplo flúor, cloro o bromo, alcoxilo C_1-C , por ejemplo metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo o n-butoxilo mientras que hidroخالquilo C_2-C_4 puede ser, por ejemplo, hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo. Arilo es de preferencia fenilo, que no está sustituido o sustituido por uno o dos radicales de alquilo C_1-C_4 o alcoxilo C_1-C_4 o por halógeno.

Los pigmentos de blanqueo del invento pueden prepararse con la adición del compuesto de fórmula (1) a un exceso del policondensado de melamina-formaldehído y/o melamina-urea en medio acuoso bajo condiciones ácidas resultantes de la adición de ácido mineral fuerte, por ejemplo ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se agita luego,

de preferencia a temperatura elevada, por ejemplo, entre 50 y 90°C, de preferencia entre 65 y 75°C hasta que se completa la reacción y, a continuación, basificando la mezcla reaccional con base inorgánica fuerte, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido sódico. La suspensión acuosa resultante puede utilizarse directamente en el color de recubrimiento o, de preferencia, se filtra, se seca el pigmento de blanqueo resultante y luego se moltura hasta un tamaño de partícula apropiado.

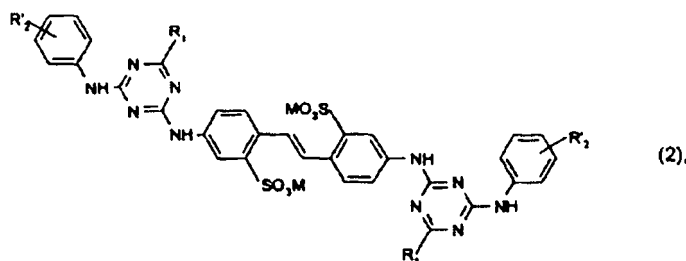
Los pigmentos de blanqueo utilizados de conformidad con el invento se obtienen, de preferencia, mediante reacción de

(a) de 75 a 99% en peso, de preferencia de 85 a 95% en peso, de un producto de policondensación de melamina-formaldehído y/o melamina-urea y

(b) de 1 a 25% en peso, de preferencia de 5 a 15% en peso, de un agente de blanqueo fluorescente soluble en agua de fórmula (1).

Algunos de los agentes de blanqueo fluorescentes acuosolubles de fórmula (1) son conocidos. Sin embargo otros agentes de blanqueo fluorescentes, especialmente apropiados para la preparación del pigmentos de blanqueo del invento, son nuevos.

Por consiguiente, otro aspecto del invento es un compuesto de fórmula



en donde

R_1 represente -OH, -Oalquilo C_1-C_4 , -Oarilo, -NH₂, -NHalquilo C_1-C_4 , -N(alquilo C_1-C_4)₂, -NH-hidroalquilo C_2-C_4 , N(hidroalquilo C_2-C_4)₂, N(alquilo C_1-C_4) (hidroxialquilo C_2-C_4), -NHalcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , -N(alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4)₂, morfolino, piperidino, pirrolidino o el residuo de un amino ácido del que se ha extraído un átomo de hidrógeno del grupo amino,

R'_2 representa -CONH₂, -CONHalquilo C_1-C_4 o -COOM y

M es hidrógeno, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, alquilamonio C_1-C_4 mono- di-, tri- o tetra-sustituido o hidroalquilamonio C_2-C_4 o sus mezclas.

Además, en el compuesto de fórmula (2), R_1 representa, de preferencia -NH₂, -NHalquilo C_1-C_4 , -N(alquilo C_1-C_4)₂, -NH-hidroalquilo C_2-C_4 , -N(hidroalquilo C_2-C_4)₂, -N(alquilo C_1-C_4) (hidroxialquilo C_2-C_4), -NHalcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , -N(alcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4)₂, morfolino, piperidino o pirrolidino, especialmente R_1 representa -N(alquilo C_1-C_4)₂, -N(hidroalquilo C_2-C_4)₂, -N(alquilo C_1-C_4) (hidroxialquilo C_2-C_4), -N(alcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4)₂ o morfolino.

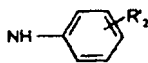
Alternativamente en el compuesto de fórmula (1), R_1 representa, de preferencia, un residuo aminoácido del que se ha extraído un átomo de hidrógeno del grupo amino, especialmente los residuos de aminoácido R_1 que se derivan de glicina, alanina, sarcosina, serina, cisteína, fenilalanina, tirosina (4-hidroxifenilalanina), diiodotirosina, triptófano (beta-indolilalanina), histidina ((beta-imidazolilalanina), ácido alfa-aminobutírico, metionina, valina (ácido alfa-aminoisovalérico), norvalina, leucina (ácido alfa-aminoisocaproico), isoleucina (ácido alfa-amino-beta-metilvalérico), norleucina (ácido alfa-amino-n-caproico), arginina, ornitina (ácido alfa,delta-diaminovalérico), lisina (ácido alfa,épsilon-diaminocaproico), ácido aspártico (ácido aminosuccínico), ácido glutámico (ácido alfa-aminoglutámico), treonina, ácido hidroxiglutámico, ácido iminodiacético o taurina, o una mezcla o un isómero óptico respectivo, con lo que se prefiere residuos de particularmente sarcosina, taurina, ácido iminodiacético y ácido aspártico y, mas especialmente, un ácido aspártico o un residuo de sarcosina.

M, en el compuesto de fórmula (2) representa, de preferencia, hidrógeno, sodio o potasio.

Agentes de blanqueo fluorescentes solubles en agua mas preferidos son los de fórmula (1) en donde R_1 representa un radical de sarcosina, taurina o ácido aspártico, R_2 es -CONH₂, -CONHalquilo C_1-C_4 , especialmente -CONHCH₃ o -COOM y M es sodio.

ES 2 290 473 T3

Los compuestos de fórmula (1) puede producirse haciendo reaccionar, bajo condiciones de reacción conocidas, cloruro cianúrico, sucesivamente, en cualquier secuencia deseada, con cada uno de ácido 4,4'-diamino-2,2'-estiben-disulfónico o una sal respectiva, un compuesto amino apto para introducir un grupo



y un compuesto apto para introducir un grupo R_1 , en donde R_1 y R'_2 son como se ha definido previamente.

Los materiales de partida son compuestos conocidos, que se encuentran disponibles. Los pigmentos de blanqueo en partículas blanqueadas finamente divididas pueden incorporarse, después de molturación en seco, en forma de polvo directamente en la composición de recubrimiento de papel, siendo el tamaño de partícula de 0,05 a 40 μm , de preferencia de 0,3 a 10 μm y especialmente de 0,5 a 5 μm .

Sin embargo en muchos casos sería probablemente mas conveniente dispersar los pigmentos de blanqueo finamente divididos en una fase acuosa e incorporar la dispersión acuosa resultante en las composiciones de recubrimiento de papel.

La cantidad de pigmentos de blanqueo para uso de conformidad con el invento utilizada en la composición de recubrimiento de papel depende del efecto de blanqueo deseado; es usualmente de 0,01 a 5% en peso de sustancia activa pura, basado en el producto de policondensación de melamina-formaldehído y/o melamina-urea utilizado.

Las composiciones de recubrimiento de papel tienen generalmente un contenido de sólidos de 35 a 80% en peso, de preferencia de 40 a 70% en peso. En adición al pigmento de blanqueo para uso de conformidad con el invento comprenden generalmente (todas las cantidades basadas en el pigmento)

(i) 60 a 150 partes en peso de pigmento inorgánico,

(ii) de 3 a 35 partes en peso de ligante, del que opcionalmente hasta la mitad está constituido por co-ligante natural (o sea no sintético) (por ejemplo almidón, caseína),

(iii) hasta 1 parte en peso de espesante y

(iv) hasta 2 partes en peso de agente resistente a la humedad.

Los pigmentos de blanqueo de conformidad con el invento son excelentemente apropiados para blanqueo de las composiciones de recubrimiento opcionalmente pigmentadas usualmente utilizadas en el textil, pintura, adhesivos, plásticos, madera e industrial del papel. Estas composiciones de recubrimiento comprenden, como ligantes (co-ligantes), dispersiones de plástico basadas en copolímeros de butadieno y estireno, de ácidos naftalen sulfónicos y formaldehído de óxidos de polietileno y polipropileno, de acrilonitrilo, butadieno y estireno, de ésteres de ácido acrílico, de cloruro de etileno y vinilo y acetato de etileno y vinilo, u homopolímeros, tal como cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, polietileno, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, o poliuretano.

Para los fines de pigmentación de composiciones de recubrimiento se utilizan generalmente silicatos de aluminio, tal como caolín, y también sulfato de bario, blanco satín, dióxido de titanio o compuestos de calcio para papel. Estos se describen a título de ejemplo en J.P. Casey "Pulp and Paper; Chemistry and Chemical Technology", 2ª Ed. Vol. III; p. 1648-1649 y en Mc Graw-Hill "Pulp and Paper Manufacture", 2ª Ed. Vol. II, p. 497 y en EP-A-O 003 568.

Los pigmentos de blanqueo de conformidad con el invento pueden utilizarse especialmente para el recubrimiento de papel, mas especialmente en papel de chorro de tinta y fotográfico, madera, láminas, textiles, materiales de tejido sin tejer y materiales de construcción apropiados. Se da especial preferencia al uso sobre papel y cartón y sobre papeles fotográficos y de chorro de tinta.

Por consiguiente un aspecto ulterior del invento es papel, que se ha tratado con una composición de recubrimiento como se ha descrito antes.

Los revestimiento o cubriciones así obtenidos tienen, en adición a un alto grado de solidez a la luz, un excelente grado de blancura. Propiedades de igualación, lisura, volumen e imprimabilidad se mejoran también debido a que los pigmentos de blanqueo utilizados de conformidad con el invento permanecen en la matriz del papel como relleno adicional y tienen un efecto favorable sobre la imprimabilidad del papel. Además, debido a su excelente solidez al sangrado, estos recubrimientos son eminentemente apropiados para uso en envases para alimentos.

En otro aspecto del invento los pigmentos de blanqueo proporcionan un método para aumentar el ratio de SPF (Factor de Protección de Sol) o para el blanqueo fluorescente de un material de fibra textil, que comprende tratar el material de fibra textil con 0,05 a 5,0% en peso, basado en el peso del material de fibra textil, con uno o mas pigmentos de blanqueo del invento, como se ha definido previamente.

ES 2 290 473 T3

Las fibras textiles tratadas de conformidad con el método del presente invento pueden ser fibras naturales o sintéticas o sus mezclas. Ejemplos de fibras naturales incluyen fibras vegetales tal como algodón, viscosa, flax, rayó o lino, de preferencia algodón y fibras animales tal como lana, mohair, cachemira, angora y seda, de preferencia lana. Las fibras sintéticas incluyen fibras de poliéster, poliamida y poliacrilonitrilo. Las fibras textiles preferidas son fibras de algodón, poliamida y lana.

De preferencia las fibras textiles tratadas de conformidad con el método del presente invento tienen una densidad inferior a 200 g/m² y no se han teñido previamente en tonos intensos.

Algunos de los pigmentos de blanqueo utilizados en el método del presente invento pueden ser solo difícilmente solubles en agua y pueden precisar ser aplicados en forma dispersada. Para esta finalidad pueden molerse con un dispersante apropiado, convenientemente utilizado bolas de cuarzo y un impulsor, hasta un tamaño de partícula de 1-2 micras.

En calidad de agentes dispersantes para estos compuestos difícilmente solubles de fórmula (1) pueden citarse:

- ésteres ácidos o sus sales de aductos de óxido de alquileno, por ejemplo ésteres ácidos o sus sales de un poliaducto de 4 a 40 moles de óxido de etileno con 1 mol de un fenol, o ésteres de ácido fosfórico del aducto de 6 a 30 moles de óxido de etileno con 1 mol de 4-nonilfenol, 1 mol de dinonilfenol o, especialmente, con 1 mol de compuestos que se han producido con la adición de 1 a 3 moles de estirenos sobre 1 mol de fenol;

- poliestiren sulfonatos;

- taururos de ácido graso;

- difeniloxido-mono- o -di-sulfonatos alquilados;

- sulfonatos de ésteres de ácido policarboxílico;

- productos de adición de 1 a 60, de preferencia 2 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno sobre aminas grasas, amidas grasas, ácidos grasos o alcoholes grasos, teniendo cada uno de 8 a 22 átomos de carbono, o sobre alcanos C₃-C₆ de tri- a hexavalentes, habiéndose convertido los productos de adición en un éster ácido con un ácido dicarboxílico orgánico o con un ácido polibásico inorgánico;

- lignin sulfonatos y, en particular,

- productos de condensación de formaldehído, por ejemplo productos de condensación de lignin sulfonatos y/o fenol y formaldehído; productos de condensación de formaldehído con ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo productos de condensación de ditoliletersulfanos y formaldehído; productos de condensación de ácido naftalensulfónico y/o ácidos naftilaminsulfónicos y formaldehído; productos de condensación de ácidos fenolsulfónicos y/o dihidroxidifenilsulfona sulfonada y fenoles y cresoles con formaldehído y/o urea; o productos de condensación de derivados de ácido difeniloxido-disulfónicos con formaldehído.

Dependiendo del tipo de pigmento de blanqueo puede ser beneficioso llevar a cabo el tratamiento en un baño neutro, alcalino o ácido. El método se conduce usualmente en la gama de temperatura comprendida entre 20 y 140°C, por ejemplo, al punto de ebullición del baño acuoso o próximo a este punto, por ejemplo a alrededor de 90°C.

Soluciones de los pigmentos de blanqueo, o de sus emulsiones en disolventes orgánicos pueden utilizarse también en el método del presente invento. Por ejemplo puede utilizarse la llamada tinción de disolvente (aplicación de termofijación con almohadilla) o métodos de tinción de agotamiento en máquinas de tinción. En caso que el método del presente invento se combine con un tratamiento textil o método de acabado, este tratamiento combinado puede llevarse a cabo, ventajosamente, utilizando preparados estables apropiados que contengan el pigmento de blanqueo en una concentración tal que se obtenga la mejora de SPF deseada o grado de blancura.

En ciertos casos el pigmento de blanqueo se vuelve totalmente efectivo con un post-tratamiento. Este puede comprender un tratamiento químico tal como tratamiento con un ácido, un tratamiento térmico o un tratamiento térmico/químico combinado.

Es ventajoso con frecuencia utilizar el pigmento de blanqueo en mezcla con un asistente o extendedor tal como sulfato sódico, sulfato sódico decahidrato, cloruro sódico, carbonato sódico, un fosfato de metal alcalino tal como ortofosfato sódico o potásico, pirofosfato sódico o potásico o tripolifosfato sódico o potásico, o un silicato de metal alcalino tal como silicato sódico.

En adición al pigmento de blanqueo puede utilizarse también en el método del presente invento una proporción menor de uno o mas adyuvantes. Ejemplos de adyuvantes incluyen emulgentes, perfumes, agentes de blanqueo, enzimas, colorantes, opacificantes, otros agentes de blanqueo ópticos, bactericidas, tensoactivo no iónicos, ingredientes de cuidado del tejido, agentes antigelificación tal como nitrito o nitratos, especialmente nitrato sódico, e inhibidores de corrosión tal como silicato sódico.

ES 2 290 473 T3

La cantidad de cada uno de estos adyuvantes opcionales no deben exceder el 1% y de preferencia oscila entre 0,01 y 1% en peso sobre la fibra tratada.

El método del presente invento, además de proporcionar protección a la piel, también aumenta la vida útil de un artículo textil tratado de conformidad con el presente invento. En particular puede mejorarse la resistencia al desgarro y/o solidez a la luz del material de fibra textil tratado.

El presente invento proporciona también un tejido producido a partir de una fibra tratada de conformidad con un método del presente invento, así como un artículo de prenda de vestir producido con dicho tejido.

Estos tejidos textiles y artículos de prendas de vestir producidos a partir de dichos tejidos tienen típicamente un ratio de SPF de 20 y superior, mientras que el algodón sin tratar, por ejemplo, tiene en general un ratio de SPF de 2 a 14.

En un aspecto los pigmentos de blanqueo del invento pueden adicionarse a composiciones detergentes sólidas con el fin de mejorar el aspecto blanco de estos detergentes, especialmente en forma de polvo.

Típicamente estas composiciones detergentes pueden comprender:

- i) 5-90%, de preferencia 5-70% de un tensoactivo aniónico y/o un tensoactivo no iónico,
- ii) 5-70%, de preferencia 5-40% de un formador;
- iii) 0-30%, de preferencia 1-12% de un epóxido;
- iv) 0-10%, de preferencia 1-6% de un activador peroxídico y/o 0-1%, de preferencia 0,1-0,3% de un catalizador de blanqueo;
- v) 0,005-2%, de preferencia 0,011-1% de por lo menos un agente de blanqueo fluorescente;
- vi) 0,005-2%, de preferencia 0,01-1% de por lo menos un pigmento de blanqueo del invento y
- vii) 0,005-10%, de preferencia 0,1-5% de uno o mas auxiliares, cada uno, en peso, basado en el peso total del detergente.

El componente tensoactivo aniónico puede ser, por ejemplo, un tensoactivo sulfato, sulfonato o carboxilato o una mezcla de estos.

Los sulfatos preferidos son alquilsulfatos que tienen 12-22 átomos de carbono en el radical alquilo, opcionalmente en combinación con alquil etoxi sulfatos con 10-20 átomos de carbono en el radical alquilo.

Sulfonatos preferidos incluyen alquil bencen sulfonatos que tienen 9-15 átomos de carbono en el radical alquilo.

En cada caso el catión es de preferencia un metal alcalino, especialmente sodio.

Carboxilatos preferidos son sarcosinatos de metal alcalino de fórmula $R-CO(R')CH_2COOM'$ en donde R es alquilo o alquénilo con 9-17 átomos de carbono en el radical alquilo o alquénilo, R' es alquilo C_1-C_4 y M' es un metal alcalino.

El componente tensoactivo no iónico puede ser, por ejemplo, un condensado de óxido de etileno con un alcohol primario C_9-C_{15} que tiene 3-8 moles de óxido de etileno por mol.

El componente formador puede ser un fosfato de metal alcalino, especialmente un tripolifosfato; un carbonato o bicarbonato, especialmente sus sales sódicas; un silicato o disilicato; un aluminosilicato; un policarboxilato; un ácido policarboxílico; un fosfonato orgánico; o un aminoalquilen poli(alquilen fosfonato); o una mezcla de estos.

Silicatos preferidos son silicatos sódicos de estratificación cristalina de la fórmula $NaHSi_mO_{2m+1}.pHO$ o $Na_2Si_mO_{2m+1}.pHO$ en donde m es un número de 1,9 a 4 y p es 0 a 20.

Aluminosilicatos preferidos son los materiales sintéticos que se encuentran en el comercio designados como Zeolitas A, B, X o HS, o mezclas de estos, prefiriéndose Zeolita A.

Policarboxilatos preferidos incluyen hidroxipoli-carboxilatos, en particular citratos, poliacrilatos y sus copolímeros con anhídrido maleico.

Ácidos policarboxílicos preferidos incluyen ácido nitrilotriacético y ácido etilen diamin tetraacético.

Fosfonatos orgánicos o aminoalquilen poli(alquilen fosfonatos) preferidos son alcali metal etan 1-hidroxi difosfonatos, nitrilo trimetilen fosfonatos, etilen diamin tetra metilen fosfonatos y dietilen triamin penta metilen fosfonatos.

Cualquier componente peroxídico puede ser cualquier compuesto peróxido orgánico o inorgánico, descrito en la literatura o disponible en el mercado, que blanquea textiles a temperaturas de lavado convencionales, por ejemplo temperaturas en la gama de 5°C a 90°C. En particular, son de interés los peróxidos orgánicos son, por ejemplo, mono-peróxidos o poliperóxidos que tienen cadenas de alquilo de por lo menos 3 átomos de carbono, de preferencia 6 a 20; en particular diperoxidicarboxilatos que tienen 6 a 12, tal como diperoxiperazelas, diperoxipersebacatos, diperoxifthalatos y/o diperoxidodecandioatos, especialmente sus ácidos libres correspondientes. Sin embargo se prefiere utilizar peróxidos inorgánicos muy activos, tal como persulfato, perborato y/o percarbonato. Es evidentemente también posible utilizar mezclas de peróxidos orgánicos y/o inorgánicos. Los peróxidos, especialmente los peróxidos inorgánicos, se activan, de preferencia, mediante la inclusión de un activador tal como tetraacetil etilendiamin o noniloxibencen sulfato. Catalizadores de blanqueo que pueden adicionarse incluyen, por ejemplo, precursores de peróxido enzimáticos y/o complejos metálicos. Complejos metálicos preferidos son complejos de manganeso o hierro tal como ftalocianinas de manganeso o hierro o los complejos descritos en EP-A-0509787.

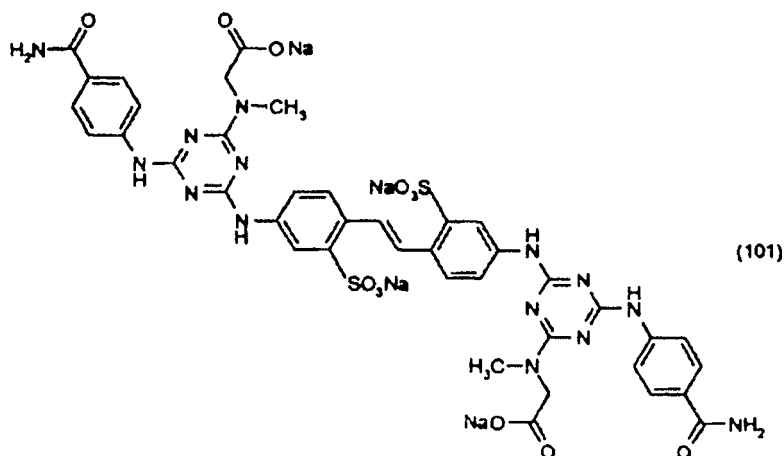
Los detergentes utilizados contendrán usualmente uno o mas auxiliares tal como agentes de suspensión de suciedad, por ejemplo, carboximetilcelulosa sódica; sales para ajustar el pH, por ejemplo, silicatos de metal alcalino o alcali-notérreo; reguladores de espuma, por ejemplo, jabón; sales para ajustar las propiedades de secado por pulverización y granulación, por ejemplo, sulfato sódico; perfumes; y también, de ser apropiado, agentes antiestáticos y de ablandamiento, tal como arcillas esmécticas; enzimas, tal como amilasas y proteasas; agentes de fotoblanqueo; pigmentos; y/o agentes formadores de tono. Estos constituyentes deben, evidentemente, ser estables a cualquier sistema de blanqueo utilizado.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento, sin pretender que sean limitativos en su naturaleza; las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique de otro modo.

A. Preparación de pigmentos de blanqueo

Ejemplo 1

A una solución de 84 g de una pentametilol-melamina acuosa al 59,7% (LYOFIX® CHN) y 300 ml de agua, se adicionan, con agitación, 4,5 g del compuesto de fórmula

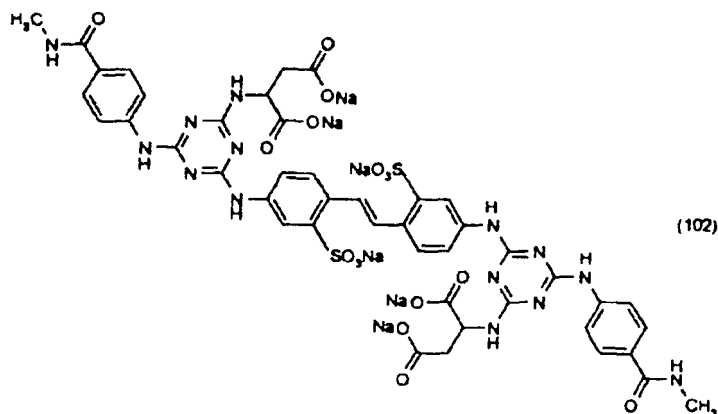


y se ajusta el pH a 3,9 con la adición de ácido clorhídrico acuoso al 37%. Se calienta la mezcla reaccional hasta 70°C, se ajusta el pH a 2,0 mediante la adición de ácido clorhídrico acuoso al 37% y se agita a esta temperatura durante 4 horas. Después de enfriamiento hasta temperatura ambiente se ajusta el pH a 9,5-10 con la adición de 32% de solución acuosa de hidróxido sódico, se filtran los sólidos precipitados, se lavan con agua y se secan bajo vacío a 80°C.

Se homogenizan 21 g del pigmento y se muele en húmedo en 81,9 g de agua y 2,1 g de dispersante (Pluronic® F 108) con esferas de óxido de zirconio (diámetro 1 µm) durante 30 minutos, resultando en una formulación que contiene 20% de pigmento blanqueador con un tamaño de partícula medio de 0,99 µm.

Ejemplo 2

Se agitan 4,7 g del compuesto de fórmula

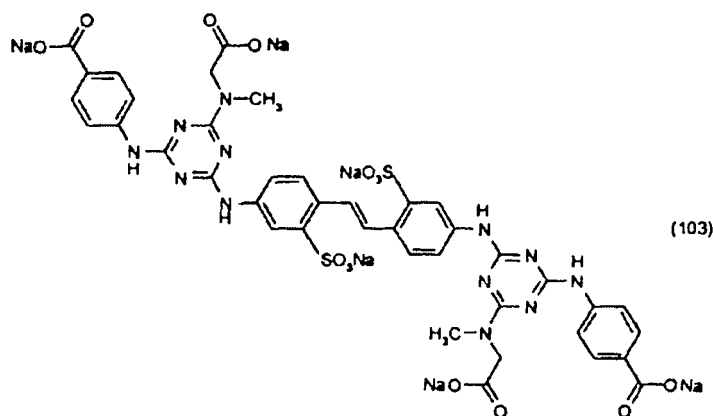


en una solución de 84 g de una pentametilol-melamina acuosa al 59,7% (LYOFIX® CHN) y 300 ml de agua. A la suspensión resultante se adiciona lentamente ácido clorhídrico acuoso al 37% a pH 1,5-2,0 y se agita la masa durante 4 horas a 70°C. Después de enfriamiento hasta temperatura ambiente se adicionan 500 ml de una mezcla de agua/acetona (10:1) y se ajusta el pH hasta 9,5-10 con la adición de solución de hidróxido sódico acuosa al 32%. Se filtra la suspensión resultante y se lavan los sólidos con agua y se seca bajo vacío a 80°C.

Se homogenizan 21 g del pigmento y se muele en húmedo en 81,9 g de agua y 2,1 g de dispersante (Pluronic® F 108) con esferas de óxido de zirconio (diámetro 1 µm) durante 30 minutos, resultando en una formulación que contiene 20% de pigmento blanqueador con un tamaño de partícula medio de 0,97 µm.

Ejemplo 3

Se agitan 5,0 g del compuesto de fórmula

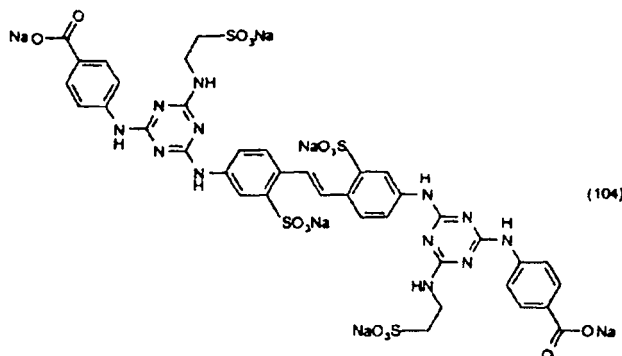


en una solución de 84 g de una pentametilol-melamina acuosa al 59,7% (LYOFIX® CHN) y 300 ml de agua. A la suspensión resultante se adiciona lentamente ácido clorhídrico acuoso al 37% a pH 3,9 y se agita la masa durante 2 horas a 70°C, luego se ajusta el pH a 2,2 con ácido clorhídrico acuoso al 37%, se prosigue la agitación durante 2 horas mas a 70°C, luego se ajusta el pH a 1,4 con ácido clorhídrico acuoso al 37% y se agita de nuevo durante 2 horas mas a 70°C. Después de enfriamiento hasta temperatura ambiente se adicionan 500 ml de una mezcla de agua/acetona (10:1) y se ajusta el pH hasta 9,5-10 con la adición de solución de hidróxido sódico acuosa al 32%. Se filtra la suspensión resultante y se lavan los sólidos con agua y se seca bajo vacío a 80°C.

ES 2 290 473 T3

Ejemplo 4

Procediendo como se describe en el ejemplo 3, pero sustituyendo el compuesto de fórmula (103) por 4,4 g del compuesto de fórmula



se obtiene un pigmento de blanqueo correspondiente.

Ejemplo 5

Se agitan 4,4 g del compuesto de fórmula (101) con 300 ml de agua y 62,9 g de una solución de trimetilol-melamina acuosa al 70% (LYOFIX[®] MLF). A la solución resultante se adiciona ácido clorhídrico acuoso al 37% a pH 3,9, se agita la masa reaccional durante 2 horas a 70°C, luego se ajusta el pH a 2,2 con ácido clorhídrico acuoso al 37%, se prosigue la agitación durante 2 horas mas a 70°C, luego se ajusta el pH a 1,4 con ácido clorhídrico acuoso al 37% y de nuevo se agita durante 2 horas mas a 70°C. Después de enfriamiento hasta temperatura ambiente se ajusta el pH a 9,5-10 con la adición de solución acuosa de hidróxido sódico al 32%. Se filtra la suspensión resultante y se lavan los sólidos con agua y se seca bajo vacío a 80°C.

B. Preparación de agentes de blanqueo fluorescentes

Ejemplo 6

Compuesto (101)

10 g de sal di-sódica del ácido 4,4'-bis{[4-(4-carbonamidoanilino)-6-cloro-1,3,5-triacin-2-il]amino}estilben-2,2'-disulfónico, obtenido en forma conocida haciendo reaccionar primero cloruro cianúrico con ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico y luego haciendo reaccionar el producto de reacción así obtenido con 4-carbonamido anilina, se suspenden en una mezcla de 30 ml de agua y 30 ml de metil cellosolve. A la suspensión agitada se adicionan 1,8 g de sarcosina y se calienta la mezcla hasta 80-90°C, manteniéndose el pH a 8,0-8,5 con la adición de solución de hidróxido sódico acuosa al 30%. después de agitación durante 45 minutos el pH permanece constante y resulta un a solución amarilla. Se enfría la solución hasta temperatura ambiente, se vierte en una mezcla de 1000 ml de acetona y 9 ml de ácido clorhídrico con centrado y se prosigue la agitación durante 1 horas. Se filtran los sólidos precipitados, se lava con acetona y agua y se calienta el residuo bajo reflujo con 150 ml de acetona durante 1 horas. Después de enfriamiento a temperatura ambiente se filtran los sólidos y se secan bajo vacío a 80°C. Luego se suspenden los sólidos secados en 100 ml de agua, se ajusta el pH a 9,0 con solución acuosa de hidróxido sódico 2N, se agita a 80°C, clarifica y se evapora el filtrado hasta sequedad sobre un evaporador giratorio. Después de secado a 80°C se obtienen 8,4 g del compuesto de fórmula (101).

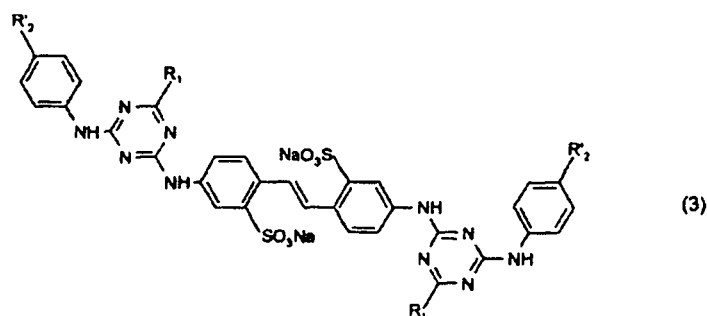
Ejemplo 7

Compuesto (102)

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6, pero sustituyendo los 1,8 g de sarcosina por 2,7 g de ácido aspártico y los 10 g de la sal di-sódica del ácido 4,4'-bis{[4-(4-carbonamidoanilino)-6-cloro-1,3,5-triacin-2-il]-amino}estilben-2,2'-disulfónico por 11,9 g de 10 g de 4,4'-bis{[4-(4-metilcarbonamidoanilino)-6-cloro-1,3,5-triacin-2-il] amino}estilben-2,2'-disulfónico se obtienen 9,3 g del compuesto de fórmula (102).

Ejemplos 8-13

Siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 6, pero sustituyendo la sal disódica del ácido 4,4'-bis{[4-(4-carbonamidoanilino)-6-cloro-1,3,5-triacin-2-il]-amino}estilben-2,2'-disulfónico por la sal disódica del ácido 4,4'-bis{[4-(4-anilino)-6-cloro-1,3,5-triacin-2-il]amino}estilben-2,2'-disulfónico y la sarcosina por el amino ácido apropiado se obtienen los derivados de fórmula siguiente



como se resume en la tabla 1 siguiente:

TABLA 1

Ejemplo	Compuesto	R' ₂	R ₁
8	(103)	-CO ₂ Na	N (CH ₃) CH ₂ CO ₂ Na
9	(104)	-CO ₂ Na	NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na
10	(105)	-CO ₂ NH ₂	NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na
11	(106)	-CO ₂ NH ₂	-NH (CO ₂ Na) CHCO ₂ Na
12	(107)	-CONHCH ₃	N (CH ₃) CH ₂ CO ₂ Na
13	(108)	-CONHCH ₃	NHCH ₂ CH ₂ SO ₃ Na

C. Ejemplos de aplicación

A un color de recubrimiento con un contenido de sólidos del 62% y constituido por carbonato cálcico al 60% y arcilla al 40%, se adicionan 0,2 partes de alcohol polivinílico y 9 partes de ligante SBR, basado en el peso del pigmento, seguido de cantidades suficientes de las dispersiones de los ejemplos 1 o 2 incorporando las cantidades requeridas de agentes de blanqueo fluorescentes (101) o (102). Después de agitación durante 15 minutos para homogenizar el color de recubrimiento se reviste un papel de base exento de agente de blanqueo fluorescente utilizando un recubridor de paleta de laboratorio con una velocidad de recubrimiento de 50 m/min. de modo que resulte un peso de recubrimiento de 12 g/m². Después de secado se registran los valores de blancura CIE e iso-fluorescencia como se resumen en la Tabla 2 que sigue

ES 2 290 473 T3

TABLA 2

Ejemplo n°	Partes FWA ¹	Blancura CIE	Fluorescencia
14	0.1	94	7,4
15	0,2	107.2	11,2
16	0,4	113,5	13,4

¹ Partes de agentes de blanqueo fluorescente (101) incorporado en pigmento de blanqueo del ejemplo 1 basado en el peso total de la composición de recubrimiento.

En otro experimento la estabilidad a la luz del pigmento de blanqueo del ejemplo 2 se determinó exponiendo un papel, revestido como se ha descrito antes con una cantidad de dispersión de pigmento que incorpora 0,2 partes del agente de blanqueo fluorescente de fórmula (102), basado en el peso total de la composición de recubrimiento, a una fuente de luz de tubos neón a una distancia de 20 cm. La disminución en la blancura CIE después de exposición se documenta en la Tabla 3 siguiente:

TABLA 3

Ejemplo 17

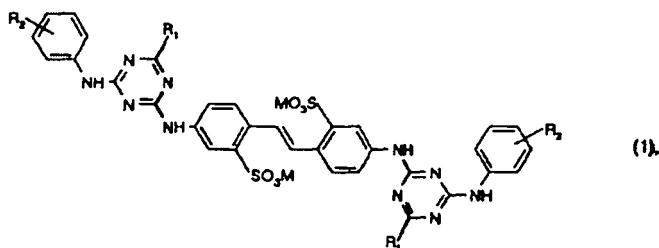
Tiempo de exposición	0	30 horas	120 horas
Blancura CIE	93	85,6	85

Los resultados anteriores demuestran claramente la excelente estabilidad del pigmento de blanqueo del ejemplo 2 frente a la luz.

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento de blanqueo que comprende el producto de reacción de

- (a) un producto de policondensación de melamina-formaldehído y/o melamina-urea y
(b) un agente de blanqueo fluorescente soluble en agua de la fórmula



en donde

R_1 represente -OH, -Oalquilo C_1-C_4 , -Oarilo, -NH₂, -NHalquilo C_1-C_4 , -N(alquilo C_1-C_4)₂, -NH-hidroxi-alquilo C_2-C_4 , N(hidroxi-alquilo C_2-C_4)₂, N(alquilo C_1-C_4) (hidroxialquilo C_2-C_4), -NHalcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , -N(alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4)₂, morfolino, piperidino, pirrolidino o el residuo de un amino ácido del que se ha extraído un átomo de hidrógeno del grupo amino,

R_2 representa -CONH₂, -CONHalquilo C_1-C_4 o -COOM y

M es hidrógeno, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, alquilamonio C_1-C_4 mono- di-, tri- o tetra-sustituido o hidroxialquilamonio C_2-C_4 o sus mezclas.

2. Un pigmento de blanqueo de conformidad con la reivindicación 1, en donde el componente (a) es un producto de policondensación de melamina-formaldehído.

3. Un pigmento de blanqueo de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en el compuesto de fórmula (I),

R_1 representa, de preferencia -NH₂, -NHalquilo C_1-C_4 , -N(alquilo C_1-C_4)₂, -NH-hidroxi-alquilo C_2-C_4 , -N(hidroxi-alquilo C_2-C_4)₂, -N(alquilo C_1-C_4) (hidroxialquilo C_2-C_4), -NHalcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , -N(alcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4)₂, morfolino, piperidino o pirrolidino.

4. Un pigmento de blanqueo de conformidad con la reivindicación 3, en donde en el compuesto de fórmula (I), R_1 representa -N(alquilo C_1-C_4)₂, -N(hidroxi-alquilo C_2-C_4)₂, -N(alquilo C_1-C_4) (hidroxialquilo C_2-C_4), -N(alcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4)₂ o morfolino.

5. Un pigmento de blanqueo de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en el compuesto de fórmula (I),

R_1 representa un residuo amino ácido del que se ha extractado un átomo de hidrógeno del grupo amino.

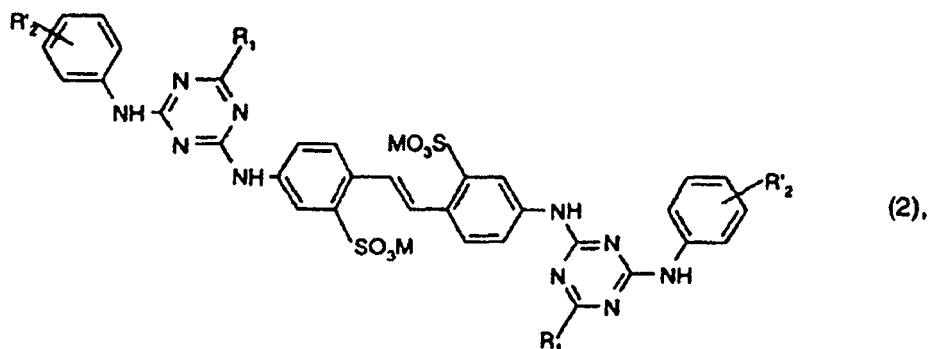
6. Un pigmento de blanqueo de conformidad con la reivindicación 5 en donde el aminoácido del que se derivan los residuos de aminoácido R_1 es glicina, alanina, sarcosina, serina, cisteina, fenilalanina, tirosina (4-hidroxifenilalanina), diiodotirosina, triptófano (beta-indolilalanina), histidina ((beta-imidazolilalanina), ácido alfa-aminobutírico, metionina, valina (ácido alfa-aminoisovalérico), norvalina, leucina (ácido alfa-aminoisocaproico), isoleucina (ácido alfa-amino-beta-metilvalérico), norleucina (ácido alfa-amino-n-caproico), arginina, ornitina (ácido alfa,delta-diaminovalérico), lisina (ácido alfa,épsilon-diaminocaproico), ácido aspártico (ácido aminosuccínico), ácido glutámico (ácido alfa-aminoglutarico), treonina, ácido hidroxiglutarico, ácido iminodiacético o taurina, o una mezcla o un isómero óptico respectivo.

7. Un pigmento de blanqueo de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde en el compuesto de fórmula (I),

M representa hidrógeno, sodio o potasio.

8. Un proceso para la preparación de un pigmento de blanqueo de conformidad con la reivindicación 1, con el que se mezcla el producto de policondensación de melamina-formaldehído o melamina-urea con un agente de blanqueo fluorescente de fórmula (I) en medio acuoso, se hace reaccionar con ácido mineral y a continuación se trata con base.

9. Un compuesto de la fórmula

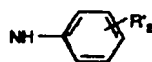


R_1 represente -OH, -Oalquilo C_1-C_4 , -Oarilo, $-NH_2$, -NHalquilo C_1-C_4 , -N(alquilo C_1-C_4)₂, -NH-hidroxi alquilo C_2-C_4 , N(hidroxi alquilo C_2-C_4)₂, N(alquilo C_1-C_4) (hidroxi alquilo C_2-C_4), -NHalcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , -N(alcoxilo C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4)₂, morfolino, piperidino, pirrolidino o el residuo de un amino ácido del que se ha extraído un átomo de hidrógeno del grupo amino,

R'_2 representa $-CONH_2$, $-CONHalquilo C_1-C_4$ o $-COOM$ y

M es hidrógeno, sodio, potasio, calcio, magnesio, amonio, alquilamonio C_1-C_4 mono- di-, tri- o tetra-sustituido o hidroxialquilamonio C_2-C_4 o sus mezclas.

10. Un procedimiento para la preparación de un compuesto de fórmula (2), de conformidad con la reivindicación 9, haciendo reaccionar, bajo condiciones de reacción conocidas, cloruro cianúrico, sucesivamente, en cualquier secuencia deseada, con cada uno de ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilben disulfónico o una sal respectiva, un compuesto amino apto para introducir un grupo



y un compuesto apto para introducir un grupo R_1 , en donde R_1 y R'_2 son como se ha definido en la reivindicación 9.

11. Uso del compuesto de fórmula (2) como se ha definido en la reivindicación 9 para la preparación del pigmento de blanqueo, como se ha descrito en la reivindicación 8.

12. Una composición de recubrimiento de papel que comprende, en adición a 0,01 a 5% en peso del pigmento de blanqueo de conformidad con la reivindicación 1,

(i) 60 a 150 partes en peso de pigmento inorgánico,

(ii) de 3 a 35 partes en peso de ligante, del que opcionalmente hasta la mitad está constituido por co-ligante natural,

(iii) hasta 1 parte en peso de espesante y

(iv) hasta 2 partes en peso de agente resistente a la humedad.

13. Uso de la composición de recubrimiento de conformidad con la reivindicación 12, para el blanqueo fluorescente de papel.

14. Papel que se ha tratado con una composición de recubrimiento de conformidad con la reivindicación 12.

15. Uso de los pigmentos de blanqueo, de conformidad con la reivindicación 1, para aumentar el ratio de Factor de Protección Solar (SPF) o para el blanqueo fluorescente de un material de fibra textil.

16. Uso de pigmentos de blanqueo de conformidad con la reivindicación 1, para mejorar el aspecto de composiciones detergentes sólidas.