



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 304 391**

51 Int. Cl.:
D06L 3/12 (2006.01)
D06M 13/358 (2006.01)
C07D 251/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01956529 .0**
86 Fecha de presentación : **12.07.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1303664**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2003**

54 Título: **Procedimiento para el blanqueado fluorescente de algodón.**

30 Prioridad: **20.07.2000 EP 00810648**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2008

73 Titular/es: **Huntsman Advanced Materials
(Switzerland) GmbH
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Cuesta, Fabienne;
Reinehr, Dieter;
Kramer, Hans;
Metzger, Georges y
Wockenfuss, Bernd**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 304 391 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).

ES 2 304 391 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el blanqueado fluorescente de algodón.

5 La presente invención, se refiere a una composición para el blanqueado fluorescente (blanqueado óptico) de tejidos de algodón, que emplean agentes de blanqueado fluorescente particulares, de aminosilbeno, que tiene una buena estabilidad frente a los ácidos y una alta afinidad con el algodón, siendo nuevos, algunos de éstos.

10 Los agentes de blanqueado fluorescente (FWA's - [del inglés, Fluorescent whitening agents] -), se emplean de una forma muy extendida, en la industria textil, con objeto de mejorar las propiedades de blancura de una amplia gama de materiales de fibras textiles. Con una particular referencia al algodón, debe tenerse cuidado en la elección de agentes de blanqueado fluorescente (FWA) y en la técnica de aplicación, debido al hecho de que, los agentes de blanqueado fluorescente (FWA's), exhiben una máxima gama de afinidades. máxima agotamiento, en la fibra de algodón, a causa del baño.

15 En los procedimientos de aplicación discontinua, "a base de lotes", se prefiere el uso de agentes de blanqueado fluorescente que tengan una alta afinidad para el algodón, debido al hecho de que, los agentes de blanqueado fluorescente, exhiben un máximo agotamiento, en la fibra de algodón, a causa del baño.

20 Para los procedimientos "continuos", no obstante, debe utilizarse un agente de blanqueado fluorescente de afinidad reducida, a saber, uno que proporcione el mismo efecto de blanqueado en el inicio del material, que en el final, debido al hecho de que, éste, se agota únicamente en una menor proporción del material.

25 En el caso de algunas otras aplicaciones, por ejemplo, en el procedimiento de "pad-batch" (procesado de lotes mediante almohadilla), se requieren FWA's (agentes de blanqueado fluorescente) de afinidad intermedia, para el algodón.

30 Adicionalmente, además, los agentes de blanqueado fluorescente, se utilizan de una forma incrementada, en los procedimientos de procesado discontinuo, durante cuya realización, acontece un tratamiento ácido, especialmente, un tratamiento de acabado, utilizando una resina de polímero. Con objeto de ser efectivos en tales tipos de procedimientos de procesado, los agentes de blanqueado óptico (agentes de blanqueado fluorescente) utilizados, deben exhibir una alta afinidad con las fibras. De una forma desafortunada, no obstante, la mayoría de agentes de blanqueado óptico (FWA's) de alta afinidad existentes, son estables en únicamente unos márgenes de pH, correspondientes a una gama que se extiende desde los valores neutros, hasta los valores alcalinos. Incluso a valores pH de únicamente 6, la mayoría de los agentes de blanqueado fluorescente de alta afinidad existentes, se convierten en turbios y forman precipitados, con al consiguiente reducción en su efecto de blanqueado. Adicionalmente, además, en procedimientos de múltiples etapas, si tales tipos de agentes de blanqueado fluorescente de alta afinidad, han sido ya aplicados en la primera etapa, entonces, cuando se tratan subsiguientemente en un baño ácido, éstos experimentan una conversión, la cual conduce a decoloraciones verdes, y a pérdidas, en los niveles de blancura.

40 Hasta el día de hoy, la mayoría de los agentes de blanqueado fluorescente de alta afinidad, han requerido un solubilidad en agua relativamente reducida, lo cual ha conducido, de una forma inmediata, a la formación de un precipitado, por ejemplo, la forma de ácido libre del agente de blanqueado fluorescente, a valores de pH ácidos.

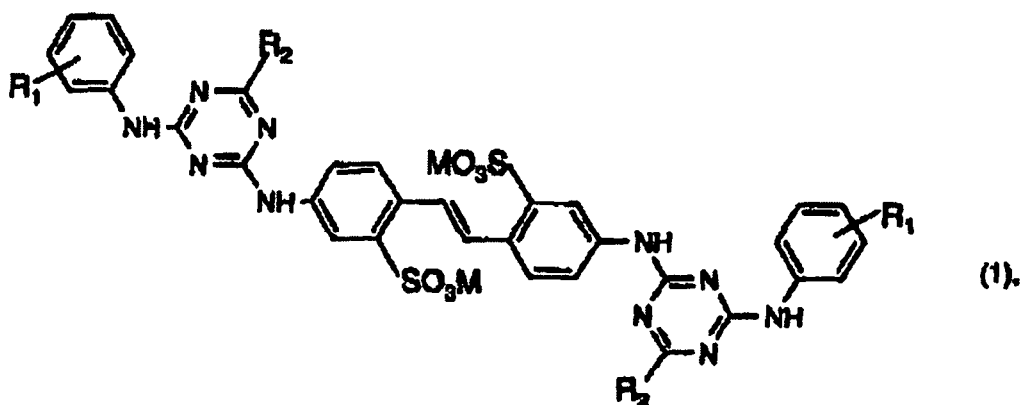
45 Algunos de los nuevos agentes de blanqueado fluorescente (FWA's) que cumplen con este criterio, se han descrito en la patente estadounidense US 5 856 760. No obstante, para la preparación de estos compuestos, se requieren complejos intermediarios, los cuales deben prepararse en concordancia con síntesis de múltiples etapas y, por consiguiente, éstos son desventajosos, tanto desde un punto de vista comercial, como desde un punto de vista ecológico.

50 Se ha descubierto ahora, de una forma sorprendente, el hecho de que, ciertos agentes de blanqueado fluorescente, fácilmente obtenibles, siendo nuevos, algunos de ellos, exhiben tanto una alta afinidad para el algodón, como una adecuada estabilidad en baños de aplicación que tienen un valor pH de 6 ó inferior.

55 Correspondientemente en concordancia, la presente invención, proporciona un procedimiento para el blanqueado óptico (blanqueado fluorescente) de algodón, en un procedimiento de procesado discontinuo, que comprende el contactar el algodón, en un baño acuoso, que tiene un valor pH de 6 ó inferior, con uno o más compuestos de la fórmula

60

65



en donde

20 R_1 , representa un sustituyente $-\text{SO}_2\text{R}_3$, $-\text{SOR}_3$, $-\text{CO}_2\text{M}$, $-\text{CO}_2\text{R}_3$, $-\text{CONR}_3\text{R}_4$, $-\text{CN}$ ó $-\text{NO}_2$,

25 R_2 , es $-\text{NH}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_4)$, $-\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_4)_2$, $-\text{NH}(\text{hidro-xialquilo } \text{C}_2\text{-C}_4)$, $-\text{N}(\text{hidroxialquilo } \text{C}_2\text{-C}_4)_2$, morfolino, un residuo aminoácido, o amida-aminoácido, del cual se ha eliminado un átomo de hidrógeno en el grupo amino, de una forma particular, de sarcosina, taurina, ácido glutámico ó ácido aspártico, u O-hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, especialmente, hidroxietoxi,

30 R_2 y R_3 , de una forma independiente cada una de ellas, representan hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$ ó alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, y

35 M , es H, Na, Li, K, Ca, Mg, amonio, o amonio que se encuentra mono-, di- tri- ó tetrasustituido por alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$, ó una mezcla de entre ellos.

De una forma preferible, el procedimiento emplea un compuesto de la fórmula (1), en el cual,

40 R_2 , es $-\text{NH}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_4)$, $-\text{N}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_4)_2$, $-\text{NH}(\text{hidro-xialquilo } \text{C}_2\text{-C}_4)$, $-\text{N}(\text{hidroxialquilo } \text{C}_2\text{-C}_4)_2$, morfolino, un residuo aminoácido, o amida-aminoácido, del cual se ha eliminado un átomo de hidrógeno en el grupo amino, de una forma particular, de sarcosina, taurina, ácido glutámico ó ácido aspártico, u O-hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, especialmente, hidroxietoxi,

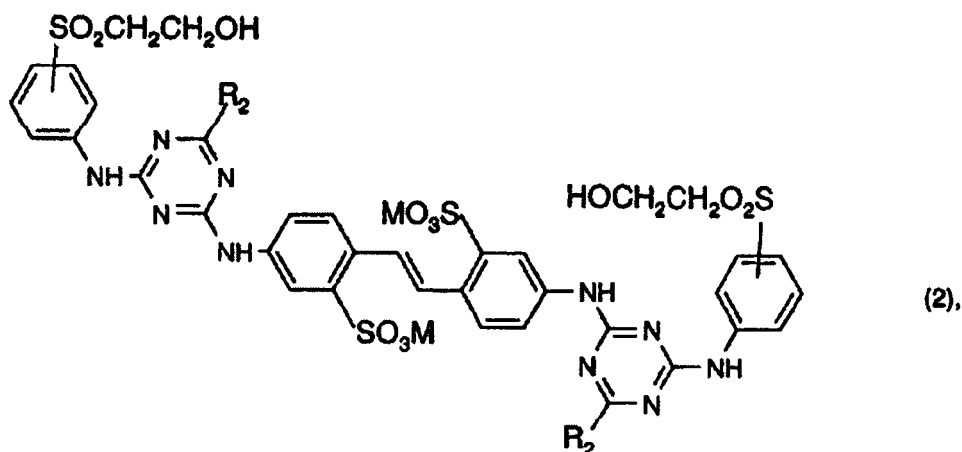
45 R_2 y R_3 , de una forma independiente cada una de ellas, representan hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, ó hidroxialquilo $\text{C}_2\text{-C}_4$, y

M , es H, Na, ó K y, de una forma más preferible, un compuesto de la fórmula (1), en el cual,

50 R_1 , representa un sustituyente $-\text{SO}_2\text{R}_3$, $-\text{CO}_2\text{M}$ ó CO_2R_3 , situado en la posición orto o para, al átomo de nitrógeno,

55 R_3 y M , siendo tal y como se han definido anteriormente, arriba.

Tal y como se ha mencionado previamente, arriba, algunos de los compuestos de la fórmula (1), son nuevos. Por consiguiente, un aspecto adicional de la presente invención, es un compuesto de la fórmula



ES 2 304 391 T3

en donde,

R_2 , representa $-NH(\text{hidroxialquilo } C_2-C_4)$, $-N(\text{hidroxi-alquilo } C_2-C_4)_2$, o un residuo aminoácido o amida-aminoácido, del cual se ha eliminado un átomo de hidrógeno en el grupo amino, y

M, es tal y como se define en la reivindicación 1.

Es de un particular interés, el compuesto de la fórmula (2), en el cual, el grupo $-SO_2CH_2CH_2OH$, se encuentra en la posición o (orto) ó p (para), con respecto al átomo del nitrógeno del anilino,

R_2 , representa $NH(\text{hidroxialquilo } C_2-C_4)$, $-N(\text{hidroxi-alquilo } C_2-C_4)_2$, ó un residuo aminoácido derivado de sarcosina, taurina, ácido glutámico ó ácido aspártico, y

M, es H, Na ó K, y especialmente, un compuesto de la fórmula (2), en el cual,

R_2 , es $-N[CH_2CH(OH)CH_3]_2$, o un residuo de ácido aspártico, y

M, es Na.

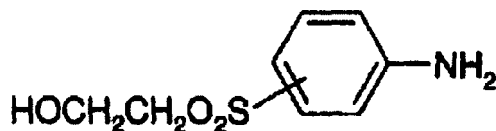
Cuando R_2 , R_3 , R_4 ó M, en la definición de las fórmulas (1) ó (2), contiene un grupo alquilo C_1-C_4 , éste puede ser, por ejemplo, un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ó un grupo n-, s-, ó tert.-butilo.

Cuando R_2 , R_3 , R_4 ó M, en la definición de las fórmulas (1) ó (2), contiene un grupo hidroxialquilo C_1-C_4 , éste puede ser, por ejemplo, hidroxietilo, -hidroxipropilo ó hidroxibutilo.

Cuando R_2 , R_3 , R_4 ó M, en la definición de las fórmulas (1) ó (2), contiene un grupo (alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , éste puede ser, por ejemplo, un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, ó un grupo n-, s-, ó tert.-butilo, el cual se encuentre sustituido por metoxi, etoxi, propiloxi ó butiloxi.

Cuando R_2 , en la definición de las fórmulas (1) ó (2), contiene un grupo ácido alquilsulfónico C_1-C_4 , éste puede ser, por ejemplo, un grupo etilo, propilo, isopropilo, ó butilsulfónico.

Los compuestos de la fórmula (2), pueden producirse mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, procediendo a hacer reaccionar cloruro cianúrico, en cualquier secuencia deseada, con la sal de sodio del ácido 4,4'-diaminostilbena-2,2'-disulfónico, un compuesto de la fórmula



y un compuesto capaz de introducir el grupo R_2 , en el anillo de triazina.

Los reactivos, se utilizan, de una forma preferible, en las proporciones substancialmente estequiométricas, requeridas para formar los compuestos de la fórmula (2).

Tal y como se ha indicado anteriormente, arriba, la presente invención, proporciona un procedimiento para el blanqueado óptico (blanqueado fluorescente) de algodón, en un procedimiento de procesado discontinuo, que comprende poner en contacto el algodón, en un baño acuoso que tenga un valor pH de 6, o inferior, de una forma preferible, en un baño acuoso que tenga un valor pH de 4 a 6, con uno o más compuestos que tengan la fórmula (1).

Algunos de los compuestos de la fórmula (1), pueden aplicarse, de una forma ventajosa, en forma dispersada.

Para este propósito, éstos pueden molerse con un dispersante apropiado, de una forma conveniente, utilizando bolas de cuarzo, y un dispositivo de impulsión, hasta que éstos tengan un tamaño de partícula de 1 -2 micrómetros.

Como agentes dispersantes, para tales tipos de compuestos, pueden mencionarse los siguientes:

- ésteres de ácidos o sus sales de aductos de óxidos de alquileo, por ejemplo, ésteres de ácidos, o sus sales, de un poliaducto de 4 a 40 mol de óxido de etileno con 1 mol de fenol, o ésteres de ácido fosfórico del aducto de 6 a 30 mol de óxido de etileno con 1 mol de 4-nonilfenol, 1 mol de dinonilfenol ó, especialmente, con 1 mol de compuestos que se hayan producido mediante la adición de 1 a 3 moles de estireno, en 1 mol de fenol;

- sulfonatos de poliestireno;

- taururos de ácidos grasos;

ES 2 304 391 T3

- mono- ó di-sulfonatos de óxido de definilo, alquilados,

- sulfonatos de ésteres de ácidos policarboxílicos;

5 - productos de adición de 1 a 60 mol, de una forma preferible, de 2 a 30 mol, de óxido de etileno y/o óxido de propileno en aminas grasas, amidas grasas, ácidos grasos o alcoholes grasos, teniendo, cada uno de ellos, de 8 a 22 átomos de carbono, o en alcanoles C₃-C₆ tri-a hexavalentes, habiéndose convertido, los productos de adición, en un éster de ácido, con un ácido dicarboxílico, o con un ácido polibásico inorgánico;

10 - sulfonatos de lignina; y, de una forma particular

- productos de condensación de formaldehídos, por ejemplo, productos de condensación de sulfonatos de lignina y/o fenol y formaldehído; productos de condensación de formaldehído con ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo, productos de condensación de sulfonatos de ditoliléter y formaldehído; productos de condensación de ácido naftalenosulfónico y/o ácidos naftol- ó naftil-aminosulfónico y formaldehído; productos de condensación de ácidos fenolsulfónicos y/o dihidrodifenilsulfona sulfonada y fenoles o cresoles con formaldehído y/o urea; o productos de condensación derivados del ácido difenoxi-disulfónico con formaldehído.

El compuesto de la fórmula (1), puede utilizarse en el procedimiento de la presente invención, conjuntamente con una proporción menor de uno o más adyuvantes. Los ejemplos de adyuvantes, incluyen a los emulsionantes, perfumes, colorantes para el coloreado, opacificantes, bactericidas, tensioactivos no iónicos, agentes anti-gelificantes, tales como lo nitritos o los nitratos o sales de metales alcalinos, especialmente, nitrato sódico, e inhibidores de corrosión, tal como el silicato sódico.

25 La cantidad de cada uno de estos adyuvantes opcionales es, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de un 0,01 a un 1%, en peso, del baño acuoso de tratamiento.

El procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo, usualmente, a una temperatura correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van de 20 a 140°C, por ejemplo, a la temperatura correspondiente al punto de ebullición del baño acuoso, o una temperatura próxima a ésta, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 90°C.

El procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo, de una forma conveniente, utilizando la técnica de agotamiento o la técnica de Foulard (de impregnación).

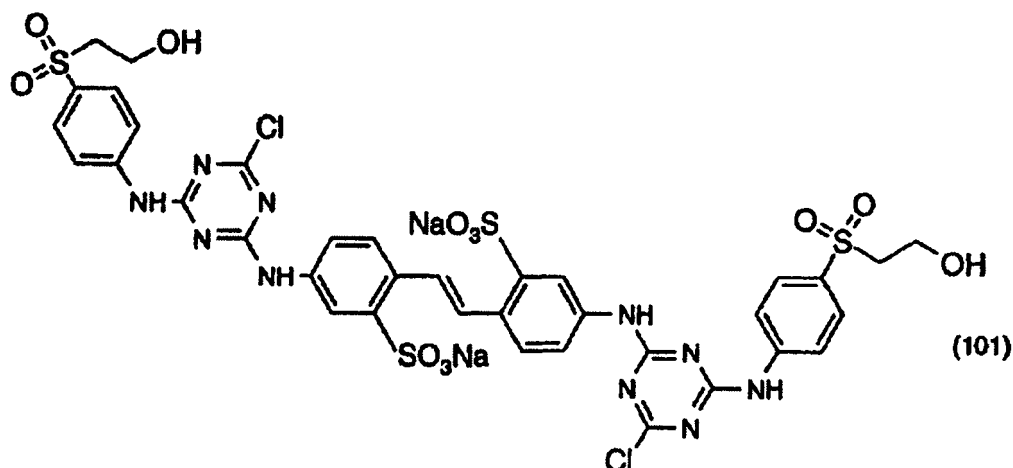
El procedimiento de la presente invención, puede combinarse con un procedimiento de tratamiento o acabado textil, por ejemplo, en presencia de un agente de blanqueo (blanqueado), tal como el peróxido de hidrógeno.

Es a menudo ventajoso, el proceder a utilizar el compuesto de la fórmula (1), en mezcla con un cantidad menor de un auxiliar o extensor, tales como el sulfato sódico anhidro, sulfato sódico decahidratado, 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 el silicato sódico.

Los ejemplos que se facilitan a continuación, ilustran adicionalmente la presente invención.

Ejemplos preparativos

Ejemplo 1a



ES 2 304 391 T3

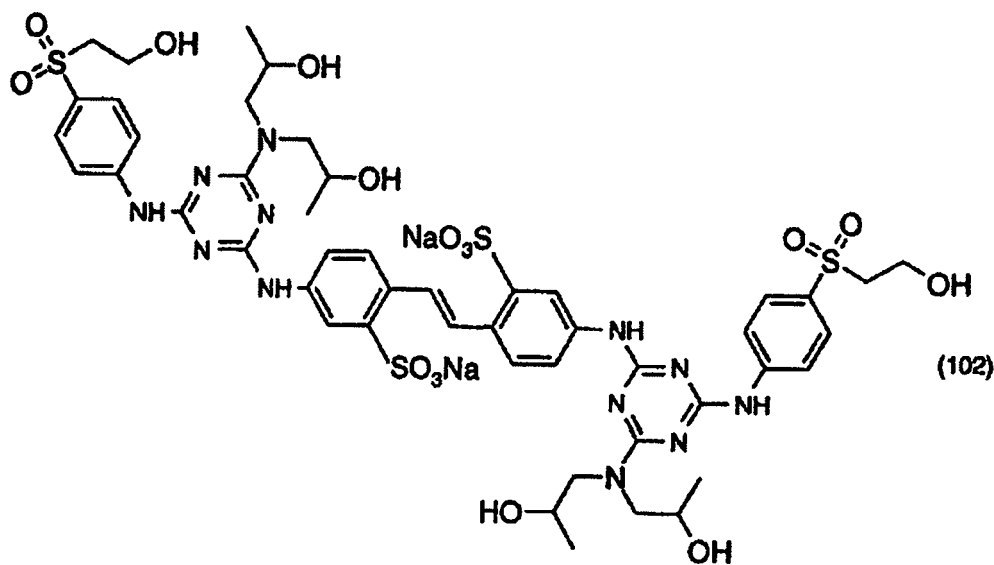
Se procede a disolver 15 g de cloruro cianúrico, en 175 ml de acetona y, la solución, se vierte sobre 175 g de hielo/agua. A la suspensión resultante, se le añade, a continuación, una solución de 16,4 g de 4-(2-hidroxiethylsulfonil) anilina en 50 ml de acetona, en régimen de agitación, durante un transcurso de tiempo de 5 minutos. El valor pH, se ajusta, a continuación, a un valor de 6, mediante la adición de 40 ml de una solución acuosa 1 M, de carbonato sódico y, la mezcla, se agita durante un tiempo de 1 hora, durante cuyo transcurso de tiempo, la temperatura, crece a un valor de 25°C. La mezcla de reacción, se filtra, el residuo, se lava con acetona y, a continuación, se suspende en 200 ml de acetona y 90 g de hielo/agua. A esta solución, se le añade, en régimen de agitación, durante un transcurso de tiempo de 15 minutos, una solución de 15,2 g de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico en 120 ml de agua, 71 g de hielo/agua y 40 ml de una solución acuosa 2N de hidróxido sódico. Durante el transcurso de la adición, el valor pH, se mantiene a un nivel situado entre 7,0 y 7,5, mediante la adición de 40 ml de una solución acuosa 1N de carbonato sódico y, la temperatura, asciende a un nivel de 80°C. Después de proceder a agitar durante un transcurso de tiempo adicional de 3 horas, se añade una solución de cloruro sódico, se procede a filtrar el precipitado, éste se lava con acetona y agua, y se seca bajo la acción de vacío, a una temperatura de 80°C, para proporcionar el compuesto de la fórmula (101).

Análisis elemental para



Calculado C 36,3%, H 3,9%, N 11,7%, S 10,8%, Cl 5,9%;
 Encontrado C 36,3%, H 4,0%, N 11,6%, S 10,9%, Cl 5,9%.

Ejemplo 1b

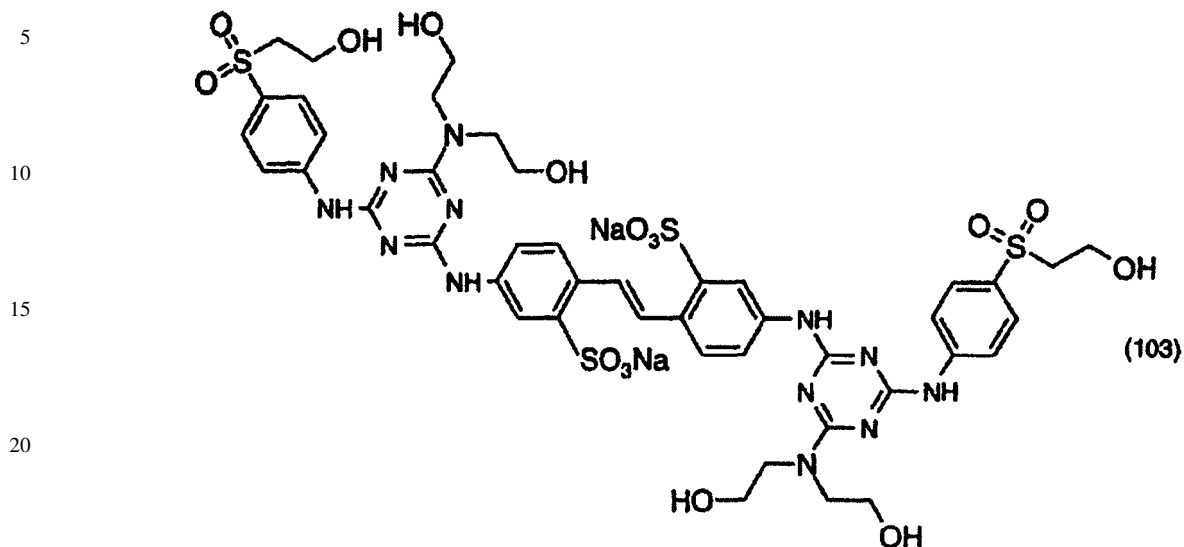


Se procede a agitar 4,0 g del compuesto (101), en 15 ml de agua y se añaden 1,2 g de di-isopropanolamina. La mezcla, se calienta, a continuación, a una temperatura de 85°C, manteniéndose, el valor pH, a un nivel situado entre 8,0 y 8,5, mediante la adición de 84 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 32%. Después de agitar durante un transcurso de tiempo de 3 horas, la solución, se enfría a la temperatura ambiente, y se añaden 20 ml de metanol. La solución resultante, se vierte a continuación, en 200 ml de isopropanol, se procede a filtrar los sólidos precipitados, y se secan bajo la acción de vacío, a una temperatura de 80°C, para proporcionar el compuesto de la fórmula (102).

Análisis elemental para $\text{C}_{48}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{Na}_2\text{O}_{16}\text{S}_4 \cdot 8,4\text{H}_2\text{O}$:

Calculado C 44,08%, H 5,30%, N 12,51%, S 9,54%;
 Encontrado C 44,05%, H 5,26%, N 12,53%, S 9,57%.

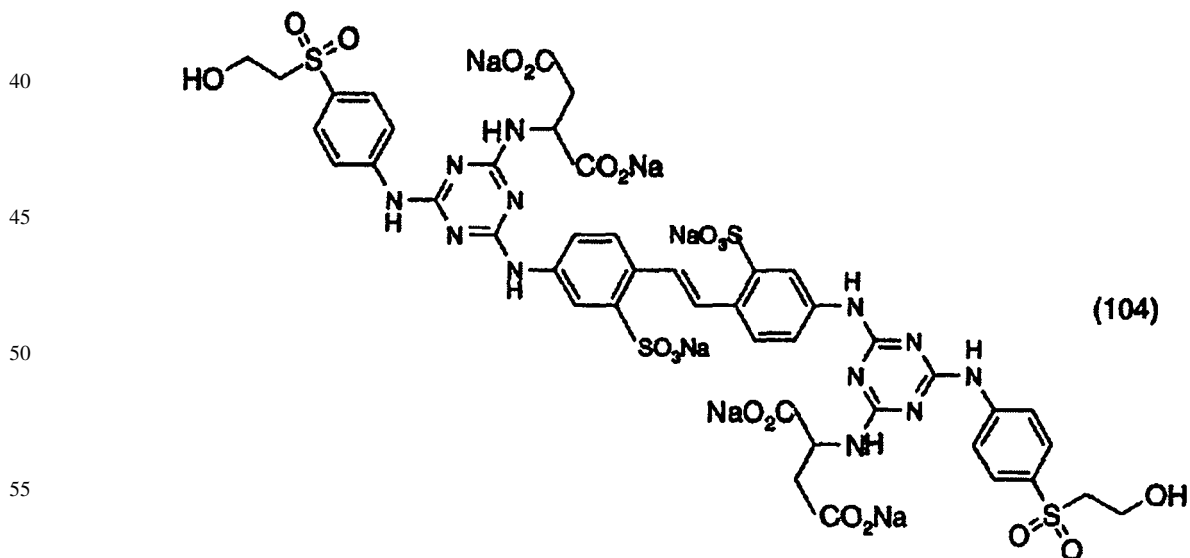
Ejemplo 2



30 Procediendo de la misma forma que la que se ha descrito en el ejemplo 1b, pero reemplazando la di-isopropanolamina por 1,9 g de dietanolamina, se obtiene el compuesto de la fórmula (103), que tiene el siguiente análisis elemental para $C_{44}H_{48}N_{12}Na_2O_{16}S_4 \cdot 1,5H_2O \cdot 0,1NaCl \cdot 1,7C_3H_8O$:

35 Calculado C 43,20%, H 4,90%, N 12,30%, S 9,40%;
Encontrado C 43,18%, H 4,90%, N 12,26%, S 9,43%.

Ejemplo 3



60 Se procede a agitar 4,0 g del compuesto (101), en 10 ml de agua. A la suspensión, se le añade una solución de 1,0 g de ácido aspártico en 10 ml de agua que contiene una solución de hidróxido sódico acuoso al 32%. La mezcla, se calienta, a continuación, a una temperatura de 90°C, y se añaden 10 ml de polietilenglicol 300, manteniéndose, el valor pH, a un nivel de 8,0, mediante la adición de 84 g de una solución acuosa de hidróxido sódico al 32%. Después

65 de haber procedido a agitar durante un transcurso de tiempo de 6 horas, la mezcla, se enfría a la temperatura ambiente, y se añaden 20 ml de agua. La solución resultante, se vierte a continuación, en 100 ml de metanol, y se procede a filtrar los sólidos precipitados. Este producto, se suspende, a continuación, en 30 ml de acetona, se filtra y se seca a la temperatura ambiente, para proporcionar el compuesto de la fórmula (104).

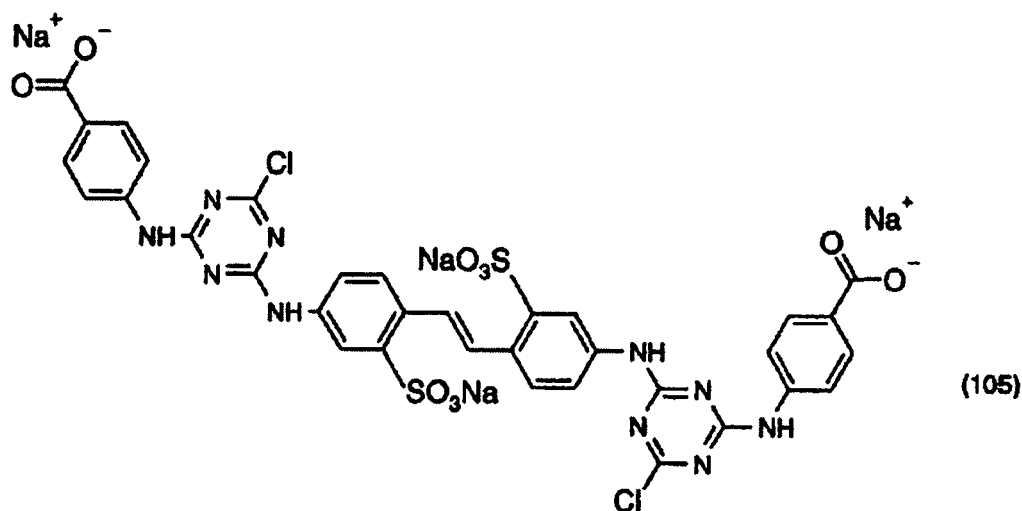
ES 2 304 391 T3

Análisis elemental para $C_{42}H_{38}N_6O_{20}S_4 \cdot 10H_2O$:

Calculado C 34,40%, H 3,98%, N 10,60%, S 7,46%;

Encontrado C 34,50%, H 4,06%, N 10,60%, S 7,43%.

Ejemplo 4a



Se procede a disolver 20 g de cloruro cianúrico, en 128 ml de acetona y, la solución, se vierte sobre 118 g de hielo/agua. A la suspensión resultante, se le añade, a continuación, una solución de 24,8 g de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico en 210 ml de agua, y se añaden 94 g de hielo/agua, mediante régimen de agitación, durante un transcurso de tiempo de 25 minutos. Después de la adición, el valor pH, se ajusta, a continuación, a un valor de 4,5, mediante la adición de 54 ml de una solución acuosa 1 M, de carbonato sódico, y se mantiene a este valor pH de 4,5, durante un transcurso de tiempo de 40 minutos. Se procede, a continuación, a añadir una solución de 16 g de ácido 4-aminobenzóico en 50 ml de agua y 56 ml de una solución acuosa 1M de carbonato sódico. El valor pH, se ajusta, a continuación, a un nivel de 7,0 - 7,5, mediante la adición de 54 ml de una solución acuosa de 1M de carbonato sódico, y se mantiene a este valor pH, al mismo tiempo que se continúa con el régimen de agitación, durante un transcurso de tiempo de 1 hora, durante cuyo transcurso de tiempo, la temperatura, aumenta a un valor de 40°C. Después del enfriado, se añaden 200 ml de una solución de cloruro sódico, a continuación, se procede a filtrar el precipitado resultante, éste se lava con agua, y se seca bajo la acción de vacío, a una temperatura de 80°C, para proporcionar el compuesto de la fórmula (105).

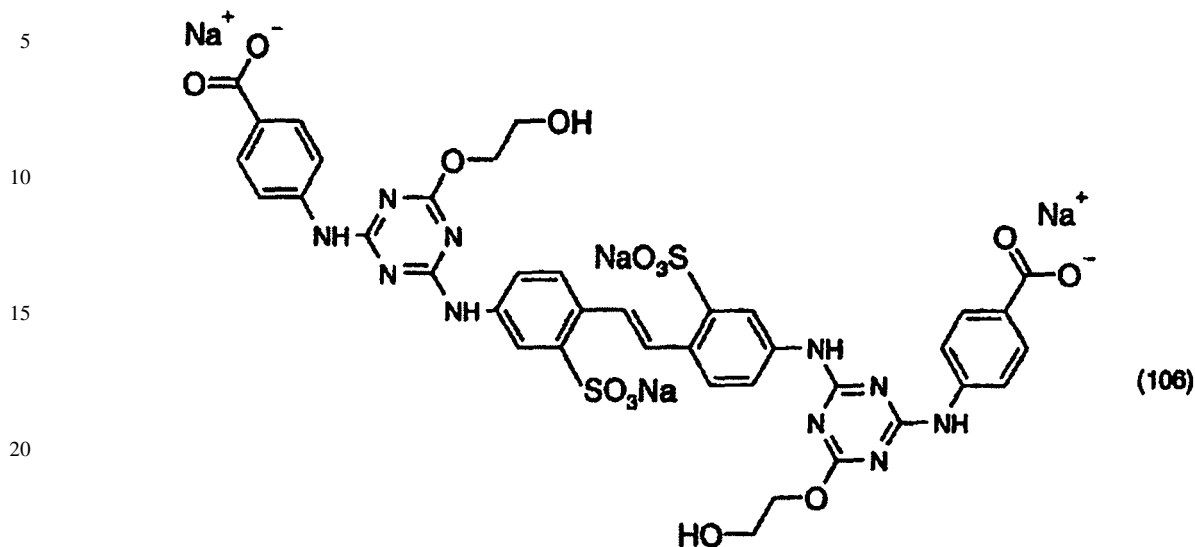
Análisis elemental para

$C_{34}H_{20}Cl_2N_{10}Na_4O_{10}S_2 \cdot 5,5H_2O \cdot 1,4NaCl$

Calculado C 36,00%, H 2,75%, Cl 6,23%, Cl⁻ 4,30%, N 12,30%, S 5,60%;

Encontrado C 36,20%, H 2,97%, Cl 6,30%, Cl⁻ 4,50%, N 12,10%, S 5,65%.

Ejemplo 4b



30 Se procede a agitar 8,0 g del compuesto (105), en 110 ml de etilenglicol y 3 g de carbonato sódico. La mezcla, se calienta, a continuación, a una temperatura de 130°C, y se agita a esta temperatura, durante un transcurso de tiempo de 5 horas. Después de proceder al enfriado, la mezcla de reacción, se filtra, el filtrado, se vierte sobre 700 ml de etanol, y éste se agita durante un transcurso de tiempo de 1 hora. A continuación, se procede a filtrar el precipitado resultante, después, éste se lava con etanol, y se seca bajo la acción de vacío, a una temperatura de 80°C, para proporcionar el compuesto de la fórmula (106).

35 Análisis elemental para

$C_{38}H_{30}Cl_2N_{10}Na_4O_{14}S_2 \cdot 4,25C_2H_6O$ (etanol) $\cdot 1,4NaCl \cdot 1,5Na_2CO_3$.

40 Calc. C 38,50%, H 4,15%, Cl⁻ 3,00%, N 9,40%, S 4,30%;

Encont. C 38,60%, H 4,18%, Cl⁻ 2,90%, N 9,35%, S 4,30%.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo 5

Determinación de la afinidad a las fibras

45 Se procedió a tratar varias muestras textiles de algodón blanqueados, mediante el procedimiento de agotamiento, en un baño acuoso que tenía la siguiente composición:

50 0,2% blanqueador fluorescente de ensayo (100% de sustancia activa), en base al peso de la fibra,

0,5 ml/l de Ultravon EL[®]

55 20 ml/l de una solución acuosa de hidróxido sódico al 3%.

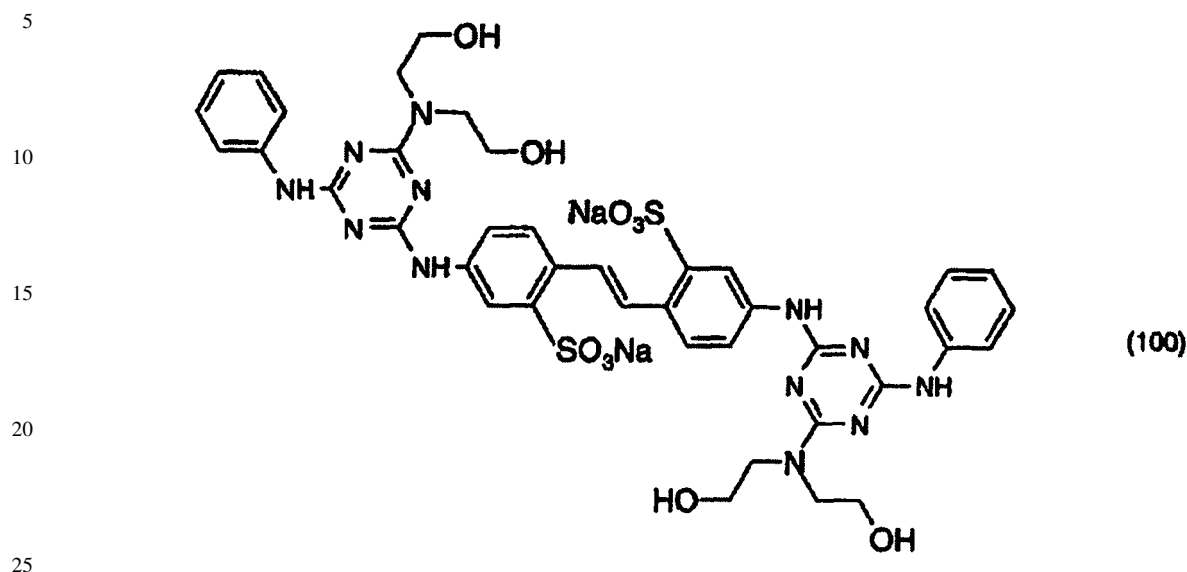
2 ml/l de una solución acuosa de silicato sódico al 10%.

60 3 ml/l de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 35%.

65

ES 2 304 391 T3

Los blanqueadores fluorescentes utilizados, eran los correspondientes a los compuestos (102) - (104) de la presente invención, y un producto comercial que tenía la fórmula



30 El tratamiento, se realiza a un factor de relación del licor de 1:40, durante un transcurso de tiempo de 30 minutos, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van de 25 a 95°C y, a continuación, durante un transcurso de tiempo adicional de 60 minutos, a una temperatura de 95°C y, finalmente, se procede a enfriar a una temperatura de 30°C. Las muestras textiles, se retiran del baño de tratamiento, se lavan, y se secan a una temperatura de 60°C.

35 Debido a la alta temperatura de aplicación de 95°C, los compuestos sometidos a test de ensayo, deben tener una alta afinidad al algodón, con objeto de proporcionar unos altos niveles de blancura. Por consiguiente, los valores de blancura, son una adecuada medida de la afinidad, es decir, una alta blancura, corresponde a una alta afinidad.

40 Se procedió a medir la blancura, en concordancia con el procedimiento de Ganz, el cual se describe en detalle, en la publicación Ciba-Geigy Review, 1973/1, y también en el artículo "Whiteness Measurement", ISCC Conference on Fluorescence and the Colorimetry of Fluorescent Materials, - "Medición de la blancura", Conferencia ISCC sobre fluorescencia y calorimetría de materiales fluorescentes -, Williamsburg, Febrero de 1972, publicado en la publicación Journal of Color and Appearance, 1, N° 5 (1972).

45 Los resultados de las mediciones, se muestran en la siguiente tabla 1:

TABLA 1

50

55

60

N° de compuesto	Valor de blancura
(102)	234
(103)	224
(104)	150
(100)	237

65 El valor de blancura, de los compuestos (102) y (104) de la invención, es únicamente ligeramente inferior que el de los compuesto del FWA (agente de blanqueado fluorescente) (103) y, por consiguiente, ambos, pueden considerarse teniendo una alta afinidad a la fibra.

ES 2 304 391 T3

Ejemplo 6

Determinación de la estabilidad del pH

5 Se procede a evaluar la sensibilidad de los compuestos de ensayo (102)-(104) de la invención y del compuesto comercial (103), a valores pH ácidos, en un baño, y en un tejido de algodón.

10 Se prepara un solución que contiene 0,8 g/l del compuesto de test de ensayo (como ingrediente activo), en agua potable (con un grado de dureza German de aproximadamente 11° y, muestras separadas de la solución, se ajustan a diferentes valores pH y se almacenan en la oscuridad, a una temperatura de 25°C. Se procede inmediatamente a valorar la apariencia de cada muestra, y también después de un transcurso de tiempo de 1, de 2 y se 4 horas de almacenaje.

15 Después de las 4 horas de valoración de la apariencia, se procede a entintar con almohadilla, muestras separadas de algodón blanqueado, con las respectivas soluciones (recogida del licor, 65%). Las muestras de tejido, se secan a una temperatura de 70°C, durante un transcurso de tiempo de 20 minutos y, los valores de blancura obtenidos, se determinan en concordancia con el procedimiento de Ganz.

Los resultados de las observaciones, se encuentran recopilados en la tabla 2, que se facilita a continuación:

TABLA 2

<u>N° de compuesto</u>	<u>Tiempo</u>	<u>pH 7</u>	<u>pH 6</u>	<u>pH 5</u>	<u>pH 4</u>	<u>pH 3</u>
(102)	inmediato	clara	clara	clara	clara	parcialmente turbia
(102)	1 hora	clara	clara	clara	clara	parcialmente turbia
(102)	2 horas	clara	clara	clara	clara	parcialmente turbia

ES 2 304 391 T3

TABLA 2 (continuación)

5	<u>N° de compuesto</u>	<u>Tiempo</u>	<u>pH 7</u>	<u>pH 6</u>	<u>pH 5</u>	<u>pH 4</u>	<u>pH 3</u>
10	(102)	4 horas	Clara	clara	clara	Clara	parcialmente turbia
15	(102)	<u>Blancura</u>	<u>193</u>	<u>193</u>	<u>194</u>	<u>192</u>	<u>171</u>
20	(103)	inmediato	clara	clara	clara	parcialmente turbia	turbia
25	(103)	1 hora	clara	clara	clara	turbia	turbia
	(103)	2 horas	clara	clara	clara	turbia	turbia
30	(103)	4 horas	clara	clara	clara	turbia	turbia
	(103)	<u>Blancura</u>	<u>186</u>	<u>184</u>	<u>160</u>	<u>115</u>	<u>53</u>
35	(104)	inmediato	clara	clara	clara	clara	turbia
40	(104)	1 hora	clara	clara	clara	parcialmente turbia	turbia
45	(104)	2 horas	clara	clara	clara	parcialmente turbia	turbia
50	(104)	4 horas	clara	clara	clara	parcialmente turbia	turbia
55							
60	(104)	<u>Blancura</u>	<u>195</u>	<u>196</u>	<u>193</u>	<u>189</u>	<u>55</u>

65

ES 2 304 391 T3

TABLA 2 (continuación)

5	<u>N° de compuesto</u>	<u>Tiempo</u>	<u>pH 7</u>	<u>pH 6</u>	<u>pH 5</u>	<u>pH 4</u>	<u>pH 3</u>
10	(100)	inmediato	clara	turbia	turbia	turbia	turbia
	(100)	1 hora	clara	turbia	turbia	turbia	turbia
15	(100)	2 horas	clara	turbia	turbia	turbia	turbia
	(100)	4 horas	clara	turbia	turbia	turbia	turbia
20	(100)	<u>Blancura</u>	<u>201</u>	<u>169</u>	<u>133</u>	<u>91</u>	<u>60</u>

25 Como contraste al agente de blanqueado fluorescente (FWA) convencional de alta afinidad (100), el cual muestra turbidez y una seria pérdida del nivel de blancura, incluso a valores de pH 6, las soluciones que contienen los agentes de blanqueado de alta afinidad (102) - (104) correspondientes a la presente invención, pueden todavía considerarse como siendo estables, y éstos, no muestran ninguna pérdida significativa en cuanto a lo referente al nivel de blancura, incluso, en algunos casos, a un valor pH tan bajo como el correspondiente a un valor de 4.

30

35

40

45

50

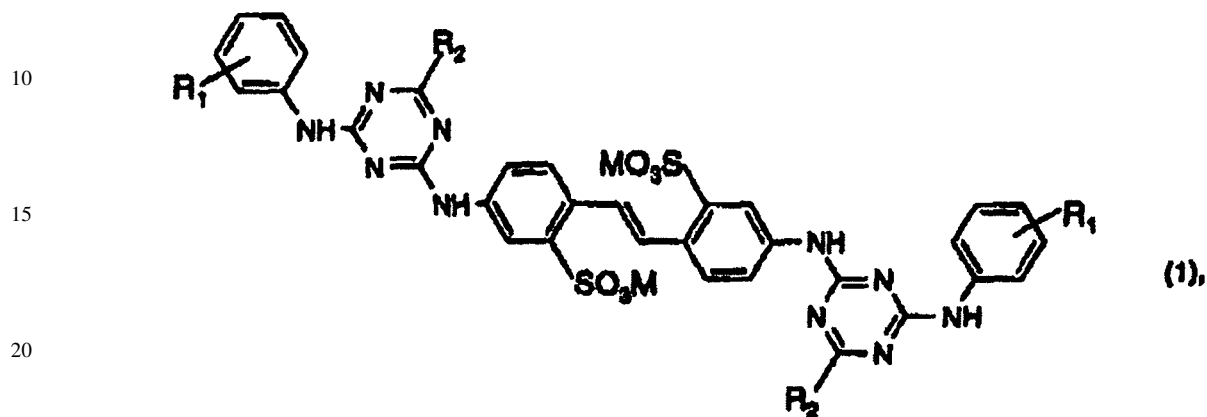
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el blanqueado fluorescente de algodón, en un procedimiento de procesado discontinuo, que comprende el contactar el algodón, en un baño acuoso, que tiene un valor pH de 6 ó inferior, con uno o más compuestos de la fórmula



25 en donde

R_1 , representa un sustituyente $-SO_2R_3$, $-SOR_3$, $-CO_2M$, $-CO_2R_3$, $-CONR_3R_4$, $-CN$ ó $-NO_2$.

30 R_2 , es $-NH(\text{alquilo } C_1-C_4)$, $-N(\text{alquilo } C_1-C_4)_2$, $-NH(\text{hidro-xialquilo } C_2-C_4)$, $-N(\text{hidroxialquilo } C_2-C_4)_2$, morfolino, un residuo aminoácido, o amida-aminoácido, del cual se ha eliminado un átomo de hidrógeno en el grupo amino, de una forma particular, de sarcosina, taurina, ácido glutámico ó ácido aspártico, u O-hidroxialquilo C_1-C_4 , especialmente, hidroxietoxi,

35 R_2 y R_3 , de una forma independiente cada una de ellas, representan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , hidroxialquilo C_2-C_4 ó alcoxi C_1-C_4 -alquilo C_1-C_4 , y

M , es H, Na, Li, K, Ca, Mg, amonio, o amonio que se encuentra mono-, di- tri- ó tetrasustituido por alquilo C_1-C_4 , hidroxialquilo C_2-C_4 , ó una mezcla de entre ellos.

40 2. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual, en el compuesto de la fórmula (1),

45 R_2 , es $-NH(\text{alquilo } C_1-C_4)$, $-N(\text{alquilo } C_1-C_4)_2$, $-NH(\text{hidro-xialquilo } C_2-C_4)$, $-N(\text{hidroxialquilo } C_2-C_4)_2$, morfolino, un residuo aminoácido, o amida-aminoácido, del cual se ha eliminado un átomo de hidrógeno en el grupo amino, de una forma particular, de sarcosina, taurina, ácido glutámico ó ácido aspártico, u O-hidroxialquilo C_1-C_4 , especialmente, hidroxietoxi,

R_2 y R_3 , de una forma independiente cada una de ellas, representan hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , ó hidroxialquilo C_2-C_4 , y

50 M , es H, Na, ó K.

3. Un procedimiento, según la reivindicación 2, en el cual, el compuesto de la fórmula (1),

R_1 , representa un sustituyente $-SO_2R_3$, $-CO_2M$ ó CO_2R_3 , situado en la posición orto o para, al átomo de nitrógeno,

55 R_3 y M , siendo tal y como se han definido anteriormente, arriba.

4. Un procedimiento, según la reivindicación 1, en el cual, el baño acuoso, tiene un valor pH correspondiente a valor comprendido entre 4 y 6.

60 5. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual, el compuesto de la fórmula (1), se utiliza conjuntamente con una proporción menor de uno o más adyuvantes seleccionados de entre emulsionantes, perfumes, colorantes de coloreado, opacificantes, opacificantes, bactericidas, tensioactivos no iónicos, agentes anti-gelificantes e inhibidores de corrosión.

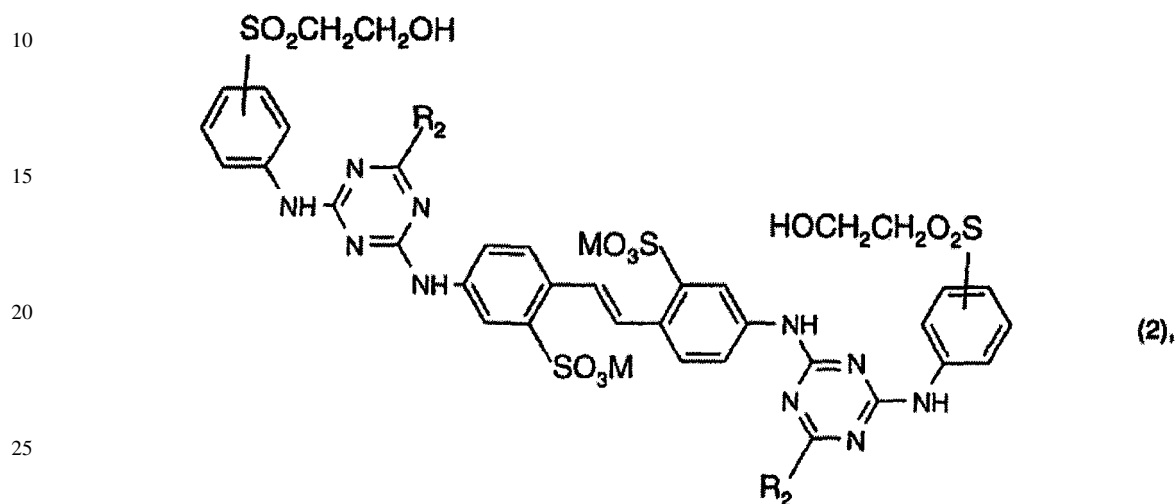
65 6. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, el cual se realiza a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van de 20 a 140°C.

ES 2 304 391 T3

7. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, el cual se realiza utilizando una técnica de agotamiento o de Foulard (de impregnación).

8. Un procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual, el compuesto de la fórmula (1), se utiliza en mezcla con una cantidad menor de un auxiliar o extensor.

9. Un compuesto de la fórmula



30 en donde,

R_2 , representa $-NH(\text{hidroxialquilo } C_2-C_4)$, $-N(\text{hidroxi-alquilo } C_2-C_4)_2$, o un residuo aminoácido o amida-aminoácido, del cual se ha eliminado un átomo de hidrógeno en el grupo amino, y

35 M , es tal y como se define en la reivindicación 1.

10. Un compuesto, según la reivindicación 9, en el cual, el grupo $-SO_2CH_2CH_2OH$, se encuentra en la posición o ó p , con respecto al átomo del nitrógeno del anilino,

40 R_2 , representa $NH(\text{hidroxialquilo } C_2-C_4)$, $-N(\text{hidroxi-alquilo } C_2-C_4)_2$, ó un residuo aminoácido derivado de sarcosina, taurina, ácido glutámico ó ácido aspártico, y

M , es H , Na ó K .

45 11. Un compuesto, según la reivindicación 10, en el cual,

R_2 , es $-N[CH_2CH(OH)CH_3]_2$, o un residuo de ácido aspártico, y

M , es Na .

50

55

60

65