

AÑO 1957

Expediente núm.



237635

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

237635

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **VEINTE** años, en España

a favor de

HICKSON & WELCH LIMITED, de nacionalidad británica, domiciliado en Ings Lane, Castleford, ~~Wales~~ Yorkshire, Inglaterra. ~~núm.~~

por:

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCIÓN DE ACEITES DE BLANQUEO OPTICO

Nº 3389

Agente Sr. ELZABURU

E 2 NOV. 1957



237635

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de HICKSON & WELCH LIMITED, entidad británica, establecida en Ings Lane, Castleford, Yorkshire, Inglaterra, por:
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AGENTES DE BLANQUEO OPTICO".

Este invento se refiere a mejoras introducidas en los agentes de blanqueo óptico y, particularmente, se relaciona con ciertos compuestos nuevos para su empleo como agentes de blanqueo óptico.

5 Los agentes de blanqueo óptico han encontrado en los últimos años un amplio uso en el tratamiento de textiles, particularmente durante el lavado, y están proyectados para contrarrestar el color amarillo o blanco desvaído que los textiles blancos, particularmente los textiles celulósicos, pueden poseer, especialmente después de un lavado repetido. Tales agentes de blanqueo óptico tienden también a mejorar los textiles coloreados ya que les comunican un brillo general. Se usan mucho también para comunicar blancura a otros materiales celulósicos, particularmente papel.

10



237635

Los agentes de blanqueo óptico, en general, absorben luz en la gama ultra-violeta del espectro y emiten en el espectro visible, usualmente en el verde azulado hasta el violeta azulado. Así, la fluorescencia de tales compuestos en material blanco tiende a contrarrestar cualquier amarilleamiento, por ejemplo, el que resulta del lavado repetido de un artículo textil blanco de algodón o de hilo. Los compuestos usados como agentes de blanqueo óptico deben ser sustantivos para el material que se está tratando, y en esencia deben ser estables cuando se "tíñen" sobre el material en tratamiento.

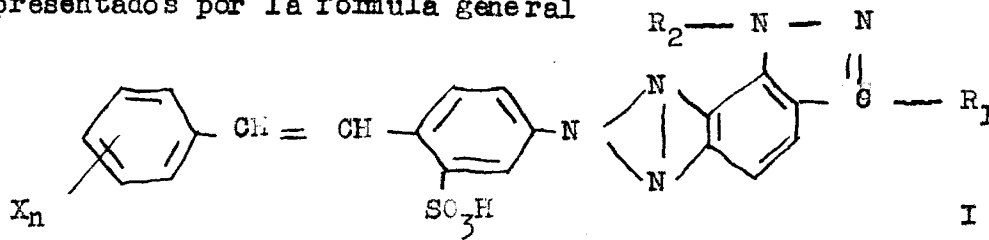
En general, se obtienen los mejores resultados con agentes de blanqueo óptico que tienen un matiz de fluorescencia que es complementario para el de la fibra envejecida, de modo que los colores se anulen entre sí. Puesto que, en general, el matiz blanco desvaído más común de los textiles que resulta del envejecimiento o del lavado repetido es el amarillo, el agente más deseable de blanqueo óptico es uno que tenga fluorescencia en azul.

Es de importancia, asimismo, que el agente de blanqueo óptico no sea destruido o eliminado por agentes decolorantes, es decir, que debe ser resistente a la decoloración. Así, los agentes de blanqueo óptico fluorescentes se incorporan en general en jabones y detergentes sintéticos, que se venden para uso doméstico y los artículos lavados con ellos se someten a menudo a decoloración con diversos agentes decolorantes, por ejemplo, hipoclorito sódico. Por consiguiente, es deseable que los agentes de blanqueo óptico presentes ya en la fibra o en la solución de tratamiento sean afectados en la menor medida posible por la acción de cualquier agente decolorante que pueda estar presente.



Un objeto del presente invento es el de proporcionar agentes de blanqueo óptico que posean propiedades mejoradas en los aspectos que se han citado.

Hemos descubierto ahora que ciertos nuevos compuestos representados por la fórmula general



en la que X es hidrógeno o un sustituyente no cromóforo o no auxocrómico, n es un número entero de 1 a 5, R_1 es hidrógeno o un radical hidrocarburo (tal como alcoholo, aralcoholo o arilo) y R_2 es hidrógeno o un radical hidrocarburo (tal como alcoholo, aralcoholo o arilo) o un grupo hidroxialcoholo o polietanoxi, y sales de los mismos, en particular sales acuosolubles, por ejemplo, de metal alcalino, como el sodio, pueden usarse con ventaja como agentes de blanqueo óptico porque poseen propiedades favorables desde el punto de vista de los deseos arriba mencionados para los agentes ideales de blanqueo óptico.

10

Por consiguiente, el invento comprende tales compuestos, junto con sus sales, en particular sales acuosolubles, por ejemplo, de metal alcalino, en particular las sales sódicas.

15

Los compuestos del presente invento muestran una buena afinidad para el material celulósico y exhiben una fluorescencia azul, dando a la fibra un matiz particularmente agradable. Muestra en general buena resistencia a los agentes decolorantes y tienen buenas propiedades de "acumulación", es decir que, debido a la sustantividad bien equilibrada, al tratar repetidamente con un baño de la misma concentración, la blancura del tejido

20

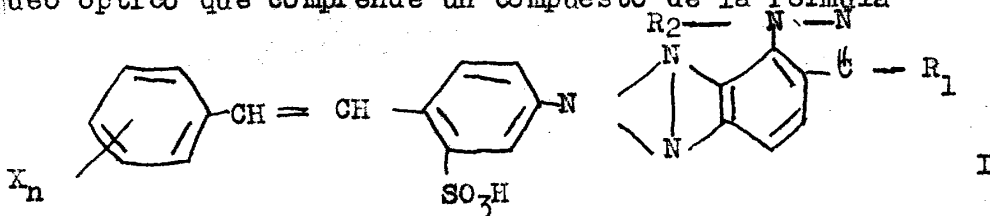
25



que se está tratando aumenta continuamente hasta un máximo, cuyo máximo no causa en general un color o matiz visible desagradable, como ocurre a menudo.

Los compuestos según el invento pueden incorporarse con ventaja en composiciones normalmente usadas para el tratamiento de textiles, por ejemplo, detergentes y jabones en forma sólida o líquida. Pueden incorporarse también en baños para el tratamiento de materiales celulósicos durante su producción o para el tratamiento del artículo textil acabado. Además, los nuevos compuestos pueden incorporarse también en composiciones para el tratamiento de papel y papel fotográfico cuando sea necesaria una gran blancura.

De acuerdo con una característica del invento, por consiguiente, se crea una composición que tienen propiedades de blanqueo óptico que comprende un compuesto de la fórmula



en la cual X, n, R₁ y R₂ tienen los significados antes citados, y sales del mismo, en particular sales acuosolubles, por ejemplo, de metal alcalino. El invento incluye también los materiales celulósicos cuando se hayan tratado con las citadas composiciones, en particular textiles de algodón o de hilo.

Los nuevos compuestos preferidos de acuerdo con el invento son aquellos en los cuales R₁ y R₂, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o grupos alcohilo inferiores que contienen de 1 a 5 átomos de carbono, en particular grupos metilo y etilo. Además, se prefieren aquellos compuestos en los cuales X



237635

es hidrógeno, un átomo de halogeno o un grupo alcoxi inferior, particularmente un grupo etoxi o metoxi. Con preferencia, el sustituyente de halogeno o de alcoxi inferior está en la posición orto o para con respecto a la cadena lateral.

5 Son compuestos nuevos preferidos de acuerdo con el invento:
2-(4''-estiril-3''-sulfo fenil)(indazolo-6',7'-4,5)-1,2,3-triazol.

2-(4''-4'''-metoxi estiril-3''-sulfo fenil) (indazolo-6',7'-4,5)- 1,2,3,-triazol.

10 2-(4''-estiril-3''-sulfo fenil) (1'-metil indazolo-6',7'-4,5)-1,2,3,-triazol.

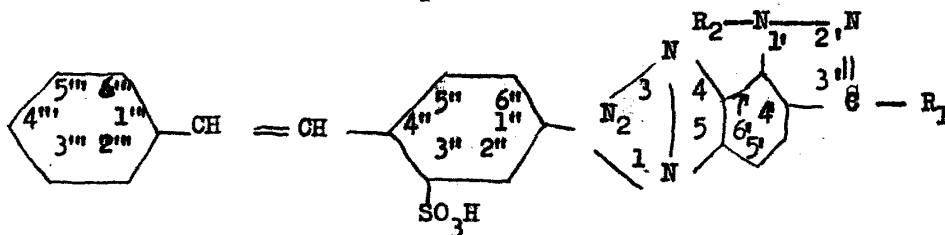
2-(4''-estiril-3''-sulfo fenil) (3'-metil-indazolo-6',7'-4,5)-1,2,3,-triazol.

15 2-(4''-estiril-3''-sulfo fenil)(1',3'-dimetil-indazolo-6',7'-4,5)-1,2,3,-triazol.

2(4''-(4'''-cloroestiril)-3''-sulfo fenil)(indazolo-6',7'-4,5)-1,2,3- triazol.

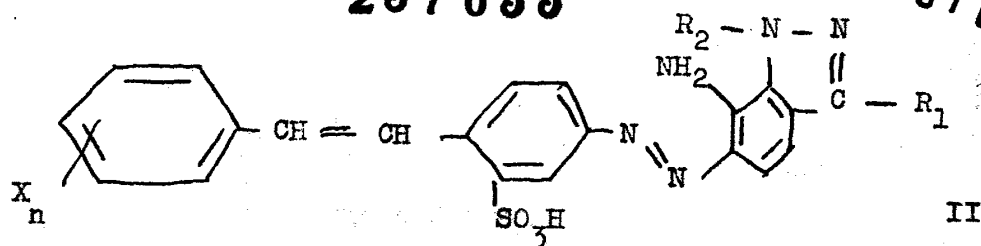
2(4''-(2'''-cloroestiril)-3''-sulfo fenil)(indazolo-6',7'-4,5)-1,2,3-triazol.

20 En los citados compuestos, la nomenclatura adoptada está basada en la numeración representada a continuación.



Los nuevos compuestos de acuerdo con el invento pueden prepararse convenientemente oxidando un tinte o-amino azo de la fórmula II siguiente, y de acuerdo con una característica del invento, por tanto, creamos un procedimiento para la preparación de los compuestos de la fórmula general I anterior oxidando un tinte o-amino azo de la fórmula general

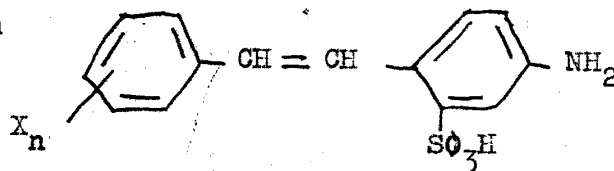
25



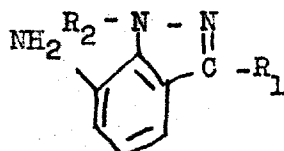
donde X, n, R₁ y R₂ tienen los significados arriba mencionados.

Se prefieren los agentes oxidantes suaves para efectuar la anterior reacción, tales como el hipoclorito de un metal alcalino, por ejemplo, hipoclorito sódico; pueden usarse también sulfato de cuproamonio o sulfato de cobre en forma de un complejo soluble con piridina así como cloruro de tionilo y cloruro de sulfonilo. La oxidación se lleva a cabo con preferencia a temperatura elevada.

El tinte o-amino azo antes mencionado puede prepararse en cualquier forma conveniente, por ejemplo, diazotando un compuesto de fórmula



donde X y n tienen los significados antes dados, y copulando el compuesto diazotado resultado con un compuesto de fórmula



en la que R₁ y R₂ tienen los significados antes dados.

El compuesto intermedio puede aislarse, si se desea, antes de ser copulado.

A fin de que el invento pueda comprenderse más claramente se dan los ejemplos siguientes a modo de ilustración solamente.

EJEMPLO I

2-(4''-estiril-3''-sulfo fenil)(indazolo-6',7'-4,5)-1,2,3,-triazol

Una solución de 16,32 partes de sal sódica de ácido 4-amino-estilben--2-sulfónico (pureza 91%) y 3,45 partes de nitrito sódico en 150 partes de agua se diazota indirectamente a 8-10° C con 20 partes de HCl concentrado. El diazo compuesto se aísla, se suspende en alcohol acuoso, y se mezcla con una solución de 6,7 partes de 6-amino-indazol en alcohol acuoso acidificado para



efectuar la copulación de los componentes. La acidez de la mezcla se controla por la adición de acetato sódico durante la copulación. Cuando ésta está terminada, el colorante de o-amino diazo obtenido se sepra por filtración a 25-30°C. El colorante de o-amino azo se disuelve en alcohol acuoso x e hidróxido sódico y se oxida por la adición de un exceso de solución de hipocloriro sódico añadida a gotas a 70-75°C. Al terminar la oxidación lo cual se reconoce por el cambio de color de rojo a naranja, el producto deseado obtenido se precipita por adición de sal. El compuesto se suspende con alcohol acuoso, se alcaliniza y se trata con hidrosulfito sódico durante una cuantas horas a 70°C para eliminar los últimos vestigios de impurezas coloreadas. Finalmente, el compuesto se recristaliza desde alcohol acuoso. Tiene un λ máx. de 353 m μ .

El compuesto así obtenido es un polvo grisáceo que en solución diluida da una fluorescencia azul viva y cuando se lava una pieza de algodón en una solución detergente que contiene una pequeña cantidad de este compuesto el material adquiere un aspecto mucho más blanco que antes del tratamiento. También, una pieza de popelín blanco envejecido (ligeramente amarillento) cuando se lava en una solución detergente que contiene 0,05 grs. litro de este compuesto muestra un aspecto blanco brillante después del aclarado y secado.

EMPLO II

2-(4''-(4'''-metoxi estiril)-3''-sulfo fenil)(indazolo-6',7'-4,5)-1,2,3,-triazol.

Una solución de 17,21 partes de la sal sódica de ácido 4-amino-4'-metoxi estilben-2-sulfónico (pureza 95%) y 3,45 partes de nitrito sódico en 150 partes de agua se diazota indirectamente

237635



5 a 8-10°C con 20 partes de HCl concentrado. El diazo compuesto se aísla, se suspende en agua y se mezcla con una solución de 6,7 partes de 6-amino indazol en ácido clorhídrico diluido para efectuar la copulación de los componentes. La acidez de la mezcla se controla por adición de acetato sódico durante la copulación. Terminada ésta, se separa por filtración a 25-30°C el colorante o-amino azo.

10 El colorante o-amino azo se disuelve en piridina y se refluje durante 3 horas con 30 partes de sulfato de cobre y 35 mls. de amoníaco, con 60 mls. de agua. Al terminar la oxidación, el producto se precipita por la adición de ácido clorhídrico. El producto bruto obtenido se disuelve en alcohol acuoso, se alcaliniza y se trata con hidrosulfito sódico para eliminar los últimos vestigios de impurezas coloreadas. El triazol cristaliza desde la solución al enfriar. Tiene un λ máx. de 362 m μ .

15 EJEMPLO III

2-(4''-estiril-3''-sulfo fenil)(1'-metil indazolo-6',7'-4,5)
1,2,3-triazol.

20 Una solución de 16,5 partes de sal sódica de ácido 4-amino-estilben-2-sulfónico (pureza 90%) y 3,45 partes de nitrito sódico en 150 partes de agua se diazota indirectamente a 8-10°C con 20 partes de HCl concentrado. El diazo compuesto se aísla por filtración, se suspende en agua y se mezcla con una solución de 7,35 partes de 1-metil-6-amino indazol en ácido diluido para efectuar la copulación de los componentes. El pH de la mezcla se controla a 7-8 por adición de acetato sódico durante la copulación. Terminada ésta, la mezcla se basifica por adición de carbonato sódico y la sal sódica del colorante o-amino azo se filtra a 25-30°C. El colorante o-amino azo se disuelve en piridina y se refluje durante tres horas con 30 partes de sulfato de cobre



y 35 partes de amoniaco, con 60 partes de agua. Después de la oxidación, el producto se precipita por adición de ácido clorhídrico. El triazol bruto se recrystaliza desde piridina acuosa al 40%. Tiene un $\lambda_{\text{máx.}}$ de 353 μ .

5

EJEMPLO IV

2-(4''-estiril-3''-sulfo fenil)(3'-metil-indazolo-6',7'-4,5)-1,2,3-triazol.

Se prepara este exactamente como en el ejemplo 3, sustituyendo el 1-metil-6-amino indazol por 3-metil-6-amino indazol.

10

Tiene un $\lambda_{\text{max.}}$ de 355 μ .

EJEMPLO V

2-(4''-estiril-3''-sulfo fenil)(1',3'-dimetil-indazolo-6',7'-4,5)-1,2,3,-triazol.

15

Una solución de 16,5 partes de la sal sódica de ácido 4-amino estilben-2-sulfónico (90% de pureza) y 3,45 partes de nitrato sódico en 150 partes de agua se diazota indirectamente a 8-10°C con 20 partes de ácido clorhídrico concentrado. El diazo-compuesto se aísla por filtración, se suspende en agua, y se mezcla con una solución de 8,05 partes de 1,3-dimetil-6-amino-indazol en ácido acético diluido para efectuar la copulación de los componentes. El pH de la mezcla se controla durante la copulación a 7-8 por la adición de solución de acetato sódico. Cuando la copulación está terminada el colorante o-amino azo se separa por filtración a 25-30°C. El colorante o-amino azo se disuelve en piridina y se refluje durante 3 horas con 30 partes de sulfato de cobre y 35 partes de amoniaco, con 60 partes de agua. Después de la oxidación, el producto precipita con ácido clorhídrico. El producto bruto se recrystaliza desde piridina acuosa 25%. Tiene un $\lambda_{\text{max.}}$ de 355 μ .

20

25

30

EJEMPLO VI



2(4''-(4''-cloroestiril)-3''-sulfo fenil)(indazolo-6',7'-4,5)-1,2,3-triazol.

Una solución de 18,62 partes de la sal sódica de ácido 4'-cloro-4-amino estilben-2-sulfónico (89% de pureza) y 3,45 partes de nitrito sódico en 150 partes de agua se diazota indirectamente a 8-10°C, con 20 partes de ácido clorhídrico concentrado. El diazo compuesto se aísla por filtración se suspende en agua y se mezcla con una solución de 6,65 partes de 6-amino indazol en ácido diluido para efectuar la copulación de los componentes. El pH de la mezcla se controla a 7-8 durante la copulación por la adición de acetato sódico. Cuando la copulación está terminada, el colorante o-amino azo se separa por filtración a 25-30°C. El colorante se disuelve en piridina y se refluxa durante 3 horas con 30 partes de sulfato de cobre y 35 partes de amoniaco con 60 partes de agua. Después de la oxidación, el producto se precipita por la adición de ácido clorhídrico. El producto bruto se recristaliza desde alcohol acuoso. Tiene un λ max. de 354 m μ .

EJEMPLO VII

2(4''-(2''-cloroestiril)-3''-sulfo fenil)(indazolo-6',7'-4,5)-1,2,3,-triazol.

Esto se prepara como en el ejemplo 6, sustituyendo el ácido 4'-cloro-4-amino estilben-2-sulfónico por ácido 2'-cloro-4-amino-estilbeno-2-sulfónico. Tiene un λ max. de 352 m μ .

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 18 de Septiembre de 1.956, bajo el núm. 28539/56, se acoge a los beneficios del artículos 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

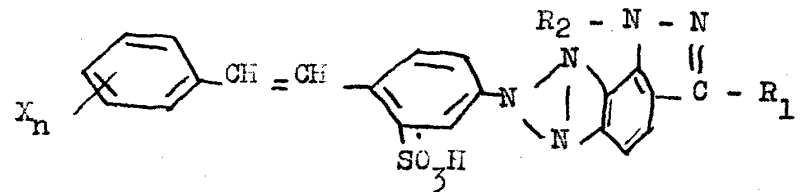


237635

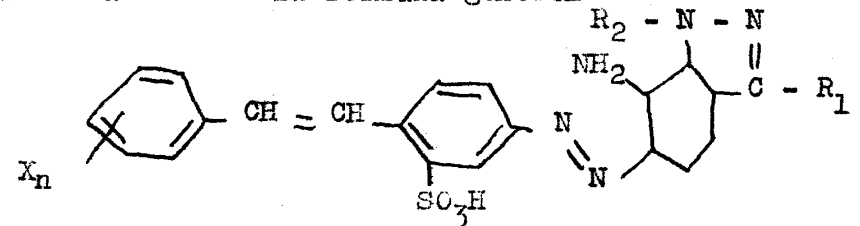
- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para la preparación de nuevos compuestos de la fórmula general



10 (en la cual X es un grupo hidrógeno, uno no cromóforo o uno no auxócromo, n es un número entero de 1 a 5, R₁ es hidrógeno o un radical hidrocarburo, y R₂ es hidrógeno, un radical hidrocarburo, un grupo hidroxialcoholo o polietanoxi) y sales de los mismos, en particular acuosolubles, por ejemplo, metal alcalino, particularmente sales sódicas, que comprende la oxidación de un colorante o-amino azoico de la fórmula general



(en la cual n, R₁ y R₂ tienen los significados establecidos más arriba).

15 2.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en el cual R₁ y R₂, que pueden ser iguales o diferentes, son grupos hidrógeno o alcoholo que contienen de 1 a 5 átomos de carbono.

20 3.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 2ª., en que los grupos alcoholos son grupos metilo y/o etilo;



4.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que X es hidrógeno, un alcoxi inferior o un átomo de halógeno.

5 5.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 4, en que el grupo alcoxi inferior es un grupo etoxi o metoxi.

10 6.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 4, o la reivindicación 5, en que el sustituyente alcoxi o halógeno está en la posición orto o para respecto a la cadena lateral.

7.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en que los compuestos preparados son los preparados de acuerdo con cualquiera de los ejemplos 1 a 7 de esta Memoria.

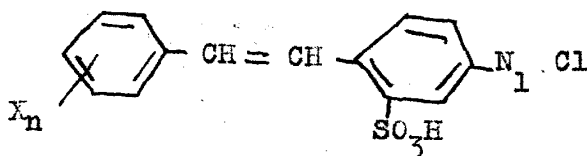
15 8.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el agente oxidante utilizado es un agente oxidante suave.

20 9.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 8, en que el agente oxidante utilizado es hipoclorito de metal alcalino, sulfato de cupramonio, un complejo soluble de sulfato de cobre-piridina, cloruro de tionilo o cloruro de sulfuro.

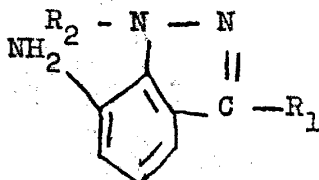
10.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 9, en que el agente oxidante utilizado es hipoclorito de sodio.

25 11.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que la oxidación se lleva a cabo a elevada temperatura.

30 12.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en que el colorante o-amino azoico se prepara copulando un compuesto diazotado de la fórmula:



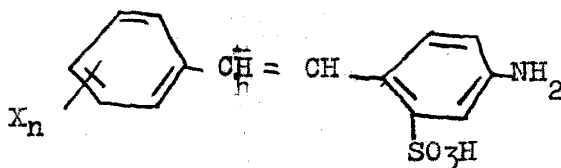
(en que X y n tienen los significados especificados en la reivindicación 1) con un compuesto de la fórmula:



(en que R₁ y R₂ tienen los significados especificados en la reivindicación 1).

5

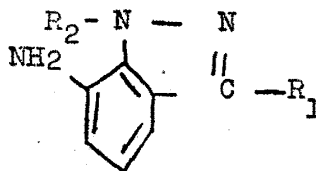
13.- Un procedimiento según se reivindica en la reivindicación 12, en que el compuesto diazotado se prepara diazotando un compuesto de la fórmula



(en que X y n tienen los significados especificados en la reivindicación 1).

10

14.- Un procedimiento para la preparación de los nuevos compuestos especificados en la reivindicación 1, que comprende las fases de diazotar un compuesto de la fórmula especificada en la reivindicación 13, copulando el compuesto diazotado con un compuesto de la fórmula :



15

(en que R₁ y R₂ tienen los significados especificados en la reivindicación 1) y oxidando el colorante o-amino azoico resultante.

15.- Procedimiento para la preparación de agentes de blanqueo óptico.

237635

310



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de trece hojas y la presente escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 NOV. 1957

P. A.

Alfonso de Elizaburo
Car. Pol. Gen.