

AÑO 1957

Expediente núm.



237710

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

CERTIFICADO DE ADICION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,

a favor de **HICKSON & WELCH LIMITED,**

....., de nacionalidad
británica domiciliado en Castleford, Yorkshire, Inglaterra
calle de núm.

por:

MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL*

* ~~en el objeto de la patente principal~~ núm. 237.635

solicitada
que fué ~~concedida~~ en 17 de Septiembre de 1957 por

* Procedimiento para la preparación de agentes de blanqueo óptico*

Nº 325

Agente Sr. Elizaburu

22 NOV. 1957

P.-16.187



O.W.A. 9.

REHECHA I

237710

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

en

E S P A Ñ A

237710

1er. CERTIFICADO DE ADICION

a nombre de HICKSON & WELCH LIMITED, entidad británica, establecida en Ings Lane, Castleford, Yorkshire, Inglaterra, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL"

Núm. 237.635, presentada el 17 de Septiembre de 1.957, por:

"Procedimiento para la preparación de agentes de blanqueo óptico".

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

5 Los agentes de blanqueo óptico han encontrado un amplio uso en estos últimos años en el tratamiento de artículos textiles, particularmente durante el lavado, y están destinados a contrarrestar el color amarillo o blanco desvaído que los artículos textiles blancos, particularmente los celulósicos, pueden poseer, 10 especialmente después de un repetido lavado. Tales agentes de blanqueo óptico tienden también a mejorar los artículos textiles coloreados, ya que les comunican un brillo general. Se usan mu-

237710



ch~~o~~asimismo para comunicar blancura a otros materiales celulósicos, particularmente papel.

Los agentes de blanqueo óptico, en general, absorben luz en la gama ultravioleta del espectro y emiten en el espectro visible, usualmente en el verde azulado hasta el violeta azulado. Así, la fluorescencia de tales compuestos en un 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 en tratamiento, y deben ser sustancialmente estables cuando se "tine" con ellos el material en tratamiento.

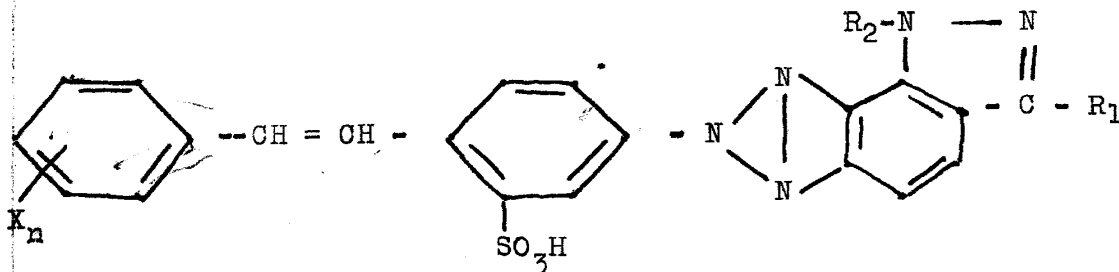
En general, los mejores resultados se obtienen con agentes de blanqueo óptico que dan un matiz de fluorescencia que es complementario al de la fibra envejecida, de modo que los colores se anulen entre sí. Como, generalmente, el matiz blanco desvaído más común de los artículos textiles que resulta de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

También es importante que el agente de blanqueo óptico no sea destruido o eliminado por los agentes decolorantes; esto es, que debe ser resistente a la decoloración. Así, los agentes de blanqueo óptico fluorescentes se incorporan generalmente 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 tan poco como sea posible por la acción de cualquier agente decolorante que pueda existir.



237710

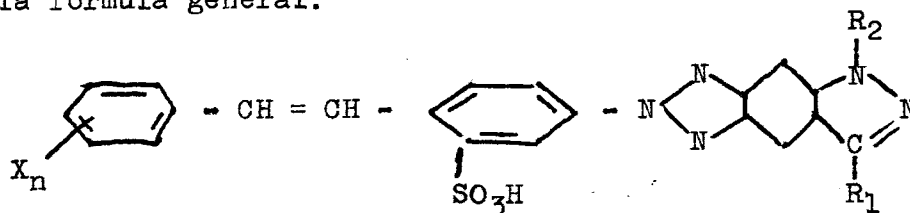
En nuestra solicitud nº 237.635, hemos descrito y reivindicado compuestos de la fórmula general



donde X es hidrógeno, un grupo no cromóforo o un grupo no auxocromo, n es un número entero de 1 a 5, R_1 es hidrógeno o un radical hidrocarburo, y R_2 es hidrógeno, un radical hidrocarburo, un grupo hidroxialcohilo o polietanoxi, y sales de los mismos.

Los compuestos de dicha solicitud muestran una buena afinidad para el material celulósico y exhiben una fluorescencia azul, dando a la fibra un matiz particularmente agradable. Muestran en general buena resistencia a los agentes decolorantes y tienen buenas propiedades "de acumulación", ésto es, que debido a una sustantividad bien equilibrada, al tratar repetidamente con un baño de la misma concentración, la blancura del tejido en tratamiento aumenta continuamente hasta un máximo, cuyo máximo no causa, en general, un color o matiz visible desagradable, como ocurre con frecuencia.

Hemos descubierto ahora, no obstante, que los compuestos de la fórmula general:



I



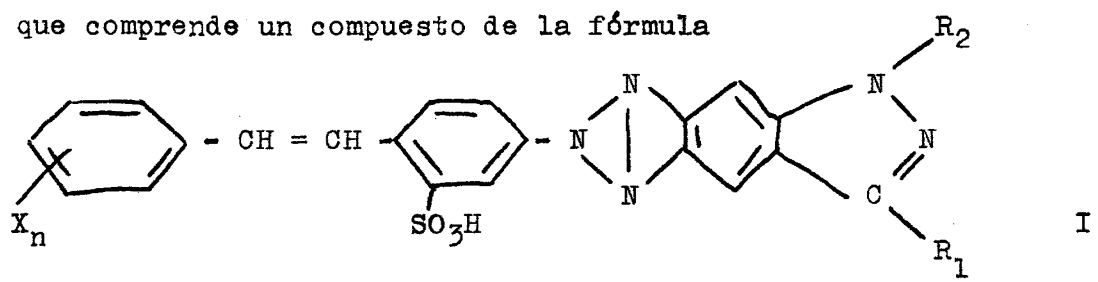
237710

tiénen, además de las propiedades poseídas por los compuestos reivindicados en la mencionada solicitud, la propiedad importante de poseer una buena afinidad para los materiales proteínicos y poli-amídicos.

5 De acuerdo con ello, el presente invento comprende compuestos de la anterior fórmula general I, junto con sales de los mismos, en particular sales acuosolubles, por ejemplo de metal alcalino, en particular sódicas.

10 Los compuestos de acuerdo con el presente invento pueden incorporarse ventajosamente en composiciones usadas normalmente para el tratamiento de textiles y de materiales proteínicos y poliamídicos, por ejemplo, en detergentes y jabones en forma sólida o líquida. También pueden incorporarse en los 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 de papel fotográfico, cuando sea necesaria una gran blancura.

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



25 donde X, n, R₁ y R₂ tienen los significados antes dichos, y sales del mismo, en particular sales acuosolubles, por ejemplo, de metal alcalino. El invento incluye también materiales celulósicos, en particular artículos textiles de algodón o de lino, y materiales

237710



proteínicos y poliamídicos, siempre que estén tratados con las citadas composiciones.

Son compuestos nuevos preferidos de acuerdo con el invento, aquéllos en los que R_1 y R_2 , 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 que es hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo alcoxi inferior, particularmente un grupo etoxi o metoxi. Con preferencia, el sustituyente de halógeno o de alcoxi inferior está en la posición orto o para con respecto a la cadena lateral.

Compuestos nuevos preferidos de acuerdo con el invento son:

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

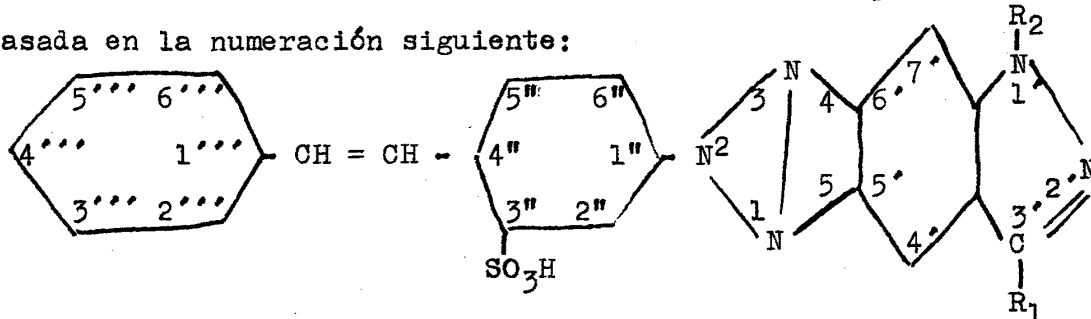
2-(4"-(4'''-metoxi estiril)3"-sulfo fenil)(indazolo-5',6'-4,5)-1,2,3-triazol.

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

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

Un compuesto particularmente preferido es 2-(4"-estiril-3"- sulfo fenil) (indazolo-5',6'- 4,5)-1,2,3-triazol.

En los citados compuestos la nomenclatura adoptada está basada en la numeración siguiente:



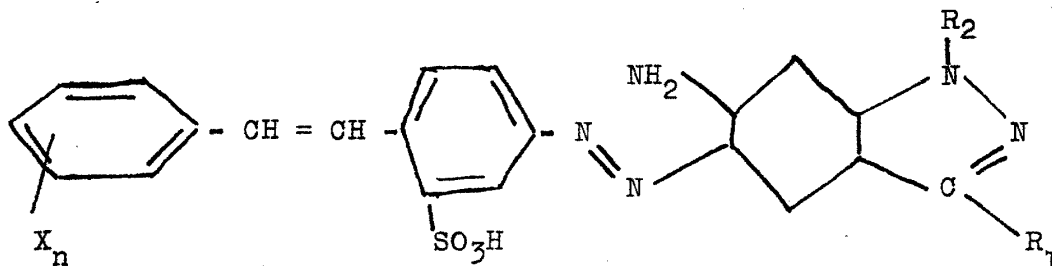
Los nuevos compuestos de acuerdo con el invento pueden prepararse convenientemente oxidando un colorante o-amino azo



15 NOV 5

37710

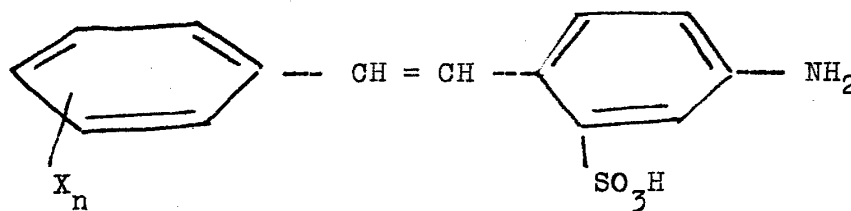
de la fórmula II siguiente y, de acuerdo con una característica del invento, por consiguiente, creamos un procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula general I anterior oxidando un colorante o-amino azo de la fórmula general:



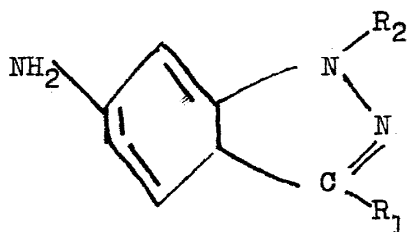
donde X, n, R₁ y R₂ tienen los significados antes citados.

Se prefiere los agentes oxidantes suaves para efectuar la anterior reacción, tales como un hipoclorito alcalino, por ejemplo, el sódico; pueden usarse también el sulfato cuproamoniacal o el sulfato de cobre en forma de un complejo soluble con piridina, así como cloruro de tionilo y cloruro de sulfurilo. La oxidación se efectúa preferiblemente a temperatura elevada.

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



donde X y n tienen, los anteriores significados, y copulando el compuesto diazotado resultante con uno de fórmula



15 NOV.

237710



donde R_1 y R_2 tienen los anteriores significados. El compuesto intermedio puede aislarse, si se desea, antes de ser copulado.

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

5 EJEMPLO 1

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

Una solución de 16,32 partes de la 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 por filtración, se suspende en agua y se mezcla con una solución de 6,7 partes de 5-amino indazol en ácido clorhídrico acuoso para efectuar la copulación. El pH de la mezcla se controla a 7-8 por adición de acetato sódico durante la copulación. Cuando ésta está terminada, la mezcla se alcaliniza por adición de carbonato sódico, y la sal sódica de o-amino-azo colorante se precipita por adición de sal. El colorante o-amino azo se disuelve en piridina y se refluje durante 3 horas con 30 grs. de sulfato de cobre y 35 mls. de amoníaco diluido, con 60 mls. de agua. Al terminarse la oxidación, el producto se precipita por adición de ácido clorhídrico. El producto bruto obtenido se disuelve en solución diluida de carbonato sódico, se hierve con hidrosulfito sódico y carbón activo, se tamiza y se cristaliza, dando un producto amarillo muy pálido que tiene un $\lambda_{\text{máx.}}$ de 352 m μ .

Este compuesto da una fluorescencia azul viva y, cuando un trozo de algodón, nylon o lana, se lava en una solución detergente que contiene una pequeña cantidad de este compuesto, el material adquiere un aspecto mucho mas blanco que el que tenía antes del tratamiento.



15

237710

EJEMPLO II

2-(4''-(4'''-metoxi-estiril)-3''-sulfo fenil) (indazolo- 5',6'-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 de 95%) 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 6,7 partes de 5-amino indazol en ácido clorhídrico acuoso para copular los componentes. El pH de la mezcla se controla a 7-8 por adición de acetato sódico durante la copulación. Cuando ésta está terminada, la mezcla se basifica por adición de carbonato sódico y la sal sódica del colorante o-amino azoico se precipita por adición de sal. El colorante o-amino azoico se disuelve en agua y se refluje durante 3 horas con 30 partes de sulfato de cobre y 35 partes de amoníaco, con 60 partes de agua. Después de la oxidación, el producto se precipita por adición de ácido clorhídrico. El producto bruto obtenido se disuelve en solución alcohólica diluída de carbonato sódico, se hierve con hidrosulfito sódico y carbón activo, se tamiza y se cristaliza, dando un sólido amarillo pálido, con un λ máx. de 363 m μ .

EJEMPLO III

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

Este compuesto se prepara como en el Ejemplo II, sustituyendo el ácido 4'-metoxi-4-amino estilben sulfónico por el compuesto 4'-cloro. Tiene un λ máx. de 355 m μ .

EJEMPLO IV

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

237710

15 NOV



Este se prepara como el ejemplo III, sustituyendo el ácido 4'-cloro-4-amino estilben-2-sulfónico por ácido 2'-cloro-4-amino estilben-2-sulfónico. Tiene un $\lambda_{\text{máx.}}$ de 351 m μ .

Se darán ahora algunos ejemplos de la aplicación de los compuestos según el invento como agentes de blanqueo óptico.

Ejemplo A

Se hierve lana blanca durante 30 minutos en un baño que contiene 0,05 gr. del compuesto obtenido en el ejemplo I, y 2 grs. de ácido fórmico por litro. El material así obtenido muestra un aspecto mucho mas blanco y brillante que sin este tratamiento posterior. Un buen efecto puede obtenerse también lavando lana en baño jabonoso que contenga 0,05 grs. por litro del ácido citado agente blanqueador.

Ejemplo B

Papel blanco amarillento (debido al envejecimiento) se trata con una solución que contiene 0,05 grs. por litro del compuesto mencionado en el Ejemplo 1. Después de aclarar y secar, el papel muestra un aspecto mucho mas blanco.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 18 de Abril de 1.957, bajo el número 12795/57, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

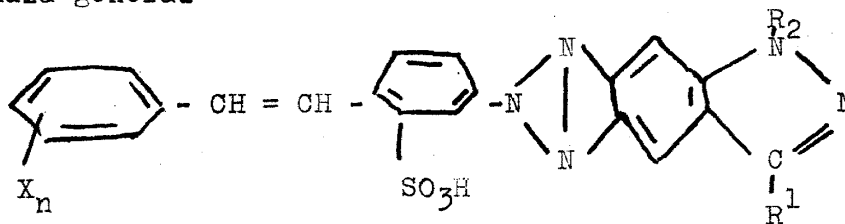
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de este Certificado de Adición, en España, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal número 237.635, por "Procedimiento para la preparación de agen-

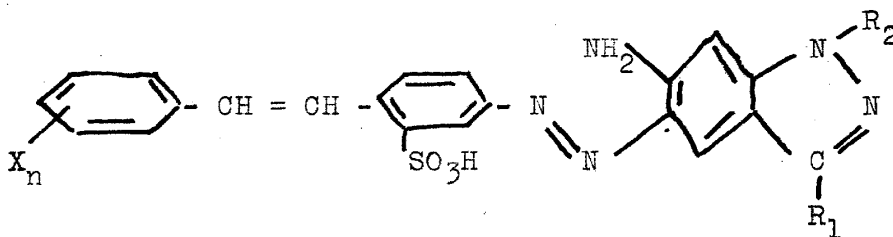
23771



tos de blanqueo óptico", que consisten en nuevos compuestos de la fórmula general



(en la que X es hidrógeno, un grupo no cromóforo o 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 hidroxialquilo o polietanoxi) y sales de los mismos, en particular acuosolubles, por ejemplo de metal alcalino, particularmente sales sódicas, que comprenden oxidar un o-amino azo de la fórmula general



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

2.- Mejoras según se reivindica en el punto 1 caracterizadas porque R₁ y R₂, que pueden ser iguales o diferentes, son hidrógeno o grupos alcohilo que contienen de 1 a 5 átomos de carbono.

3.- Mejoras según se reivindican en el punto 2 caracterizadas porque los grupos alcohilo inferiores son grupos metilo y/o etilo.

4.- Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas porque X es hidrógeno, un alcoxi inferior o un átomo de halógeno.



15

237710

5.- Mejoras según se reivindican en el punto 4, caracterizadas por que el grupo alcoxi inferior es un grupo etoxi o metoxi.

6.- Mejoras según se reivindican en el punto 4 ó el punto 5, caracterizadas porque el sustituyente de alcoxi o de halógeno está en la posición orto o para con respecto a la cadena lateral.

7.- Mejoras según se reivindican en el punto 1, caracterizadas porque el compuesto preparado es 2-(4"-estiril-3"-sulfofenil)(indazolo-5':6'-4:5)-1:2:3-triazolo.

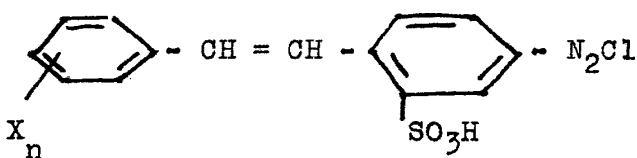
8.- Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos anteriores caracterizadas porque el agente oxidante utilizado es un agente oxidante suave.

9.- Mejoras según se reivindican en el punto 8, caracterizadas porque el agente oxidante es un hipoclorito de metal alcalino, sulfato de cupramonio, un complejo soluble de sulfato de cobre-piridina, cloruro de tionilo o cloruro sulfurilo.

10.- Mejoras según se reivindican en el punto 9, caracterizadas porque el agente oxidante utilizado es hipoclorito de sodio.

11.- Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas porque la oxidación se lleva a cabo a elevada temperatura.

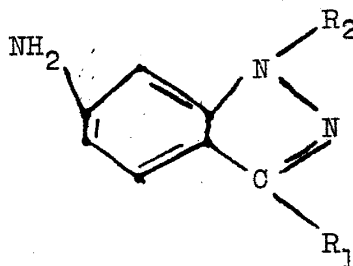
12.- Mejoras según se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas porque el colorante o-amino azoico se prepara copulando un compuesto diazotado de la fórmula



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

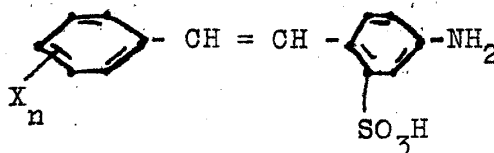


237710



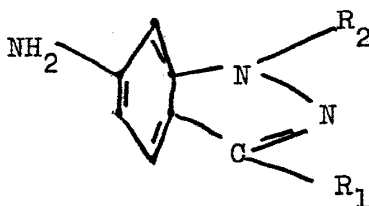
(en la que R_1 y R_2 tienen los significados especificados en el punto 1):

13.- Mejoras según se reivindican en el punto 12 caracterizadas porque el compuesto diazotado se prepara diazotando un compuesto de la fórmula



(en que X y n tienen los significados especificados en el punto 1):

14.- Mejoras según se reivindican en el punto 1 caracterizadas porque comprenden las fases de diazotar un compuesto de la fórmula especificada en el punto 13 copulando el compuesto diazotado con un compuesto de la fórmula



(en que R_1 y R_2 tienen los significados especificados en el punto 1) y oxidar el colorante o-amino azoico resultante.

15.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente Principal número 237.635.



2377 POND

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

Esta Memoria consta de doce hojas y la presente escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 NOV. 1957

P. A.

[Handwritten signature]
Ministerio de Hacienda
Director General de Contabilidad

LC.