

AÑO

Expediente núm.



242514

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT de nacionalidad
entidad alemana. domiciliado en Ludwigshafen/Rhein,
~~carretera~~ Alemania. núm.

por:

«Procedimiento de obtención de mezclas, para el blanqueado de
material de fibras».

Nº 7940

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INVENCION
=====

O.Z. 19.189.

242514



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de mezclas, para el blanqueado de material de fibras".

=====

Solicitante: BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
Alemania.

=====

La invención se refiere a mezclas de blanqueadores ópticos y al empleo de estas mezclas.

Ya se ha propuesto el empleo de aminocumarinas, que en la posición 4 llevan un grupo alquilo o aralquilo, para el blanqueado óptico y descoloreado de material de



242514

fibras, pero estos compuestos, por regla general, no dan unas tonalidades de blanco impecables, por lo que su empleo, para el objeto mencionado queda limitado.

5. Las aminocumarinas que en la posición 4 llevan un resto arílico son poco adecuadas como blanqueadores ópticos ya que muestran una fluorescencia amarillo-verdosa muy fuerte.

10. El objeto de la invención son mezclas de blanqueadores ópticos. Estas mezclas actúan mejor que los componentes individuales. Su tono de blancura es más puro. Cuando se agregan estas mezclas se puede variar también el tono del color.

15. Se ha descubierto ahora, que las mezclas de aminocumarinas, que en la posición, 4, contienen un grupo alifático, con las aminocumarinas, que en la posición 4 contienen un grupo aromático, dan un blanqueamiento óptico sobre materiales de fibra y textiles considerablemente mejor que las 4-alquilo- o 4-araalquilo-amino-cumarinas por sí solas. El blanqueado óptico
20. logrado con estas mezclas se caracteriza especialmente por un blanco neutral muy bonito. Variando la proporción de mezcla de ambos componentes se tiene en la mano el lograr todas las tonalidades deseadas, desde el blanco más puro hasta el de fluorescencia ligeramente azul o
25. verde. Otra ventaja especial de las mezclas es que la capacidad de aplicación de los distintos componentes casi no se diferencia; la capacidad de blanqueo de una flota de tratamiento, que contenga la mezcla indicada, queda por lo tanto, durante el tratamiento, con respecto
30. a la tonalidad del color, constante o casi constante.

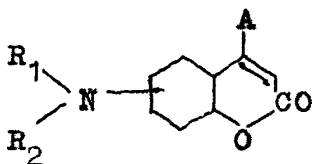


242514

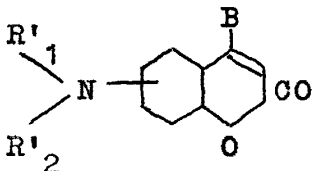
Las aminocumarinas distintas por su sustitución en la posición 4, que han de estar presentes en las mezclas según la presente invención, se pueden representar por la siguiente fórmula general.

5.

I



II



10.

15.

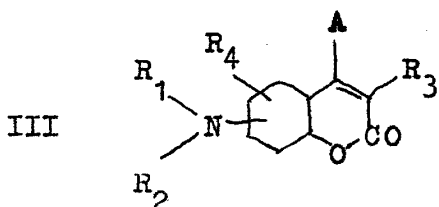
20.

En estas fórmulas A está por un resto alifático o aromático-alifático, B por un resto aromático, R_1, R_2, R'_1 y R'_2 están por hidrógeno y restos alifáticos y aromático-alifáticos iguales o distintos. El grupo amino está preferentemente en la posición 7. Los demás átomos de carbono del anillo benzólico y el átomo de carbono en la posición 3 pueden llevar sustituyentes tales como restos alifáticos y aromáticos. Como la solución al problema de obtener blanqueadores especialmente buenos de aminocumarinas, se encuentra según la presente invención en la mencionada diferencia de los sustituyentes A y B, no se necesitan dar prescripciones para todas las posibilidades de los demás sustituyentes. Las siguientes fórmulas generales no sirven, por lo tanto, para limitar la invención sino para aclarar algunas posibilidades que se le ofrecen al perito para la selección de los



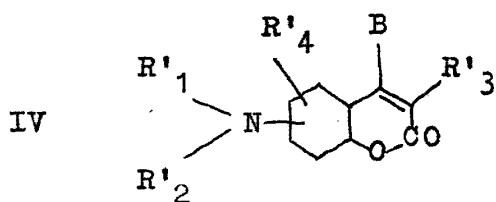
242514

compuestos para la combinación según la presente invención.



5.

A, restos alifáticos rectos o ramificados, por ejemplo, resto metílico, etílico, propílico, isopropílico; por lo general se da preferencia a restos con 1 a 8 átomos de carbono. Los restos alifáticos pueden estar sustituidos por restos aromáticos, por ejemplo, el resto fenílico.



10.

B, resto aromático, por ejemplo, un resto fenílico sin sustituir o sustituido, es decir un resto aromático con un anillo. R₁ hasta R₄ y R'₁ hasta R'₄ pueden estar por hidrógeno o los sustituyentes mencionados bajo A. Los restos R pueden ser iguales o distintos. Para la realiza-

15.

ción de esta invención se emplean preferentemente 7-aminocumarinas, por ser éstas de acceso especialmente sencillo. Si el resto R₄ o R'₄ no es hidrógeno, entonces se da preferencia a las 7-aminocumarinas sustituidas en posición 6 por R₄ o R'₄ ya que éstas son de más fácil obtención que las sustituidas, por ejemplo, en la posición 5 u 8.

20.

Es ventajoso escoger mezclas en las cuales predomine la parte de la 7-aminocumarina I o III. Un tono de color blanco puro se obtiene, por ejemplo, empleando una mezcla que contenga aproximadamente entre 5 y 35% de una 7-aminocumarina II o IV.

25.

Las mezclas según la presente invención pueden

24251418 JUN 1958



5 contener otros aditivos, por ejemplo blanqueadores de efecto reductor u oxidante y/o agentes de lavado u otros materiales de actividad de superficie. Asimismo se pueden emplear pirofosfato o polifosfatos, junto o aparte de los materiales mencionados.

10. A las mezclas de 4-alquilo-amino-cumarinas y 4-arilo-^{amino} ~~cumarinas~~, en el sentido según la invención, no solo pertenecen los preparados líquidos o secos concentrados, que se agregan a la flota de tratamiento, sino también pertenecen las flotas de tratamiento que contengan las dos aminocumarinas distintamente sustituidas. Es decir, que no es necesario agregar a las flotas de tratamiento las dos aminocumarinas distintamente sustituidas como mezclas terminadas, pues también se pueden agregar por separado, bien al mismo tiempo o consecutivamente.

15. EJEMPLO 1.

20. Material textil (Copo, hilo, tejido, etc.) de poliamidas naturales o sintéticos tales como lana, seda, nilon, policaprolactam, de celulosa o regenerados de celulosa (algodón, celulosa, seda artificial, linos), de fibras de éster de celulosa, fibras de éster glicólico de ácido tereftálico o fibras de poliacrilonitrilo se tratan en una proporción de 1:20 hasta 1:100 en un baño, que por litro contenga 0,02 g de una mezcla de 70 partes

25. de 4,6-dimetilo-7-etilo-aminocumarina y 30 partes de 4-fenilo-6-metilo-7-etiloaminocumarina en forma finamente distribuida. Se trabaja a temperatura de ambiente o a temperatura más elevada en zona ligeramente ácida, neutral o ligeramente alcalina. Después de ^{un} tiempo de

30. reacción de 15 a 60 minutos se enjuaga el material con



242514

agua.

5. El material textil, así tratado, muestra un blanco neutral bonito. El tratamiento se puede efectuar tanto en material en bruto como también en cualquiera de las etapas de elaboración, y ésto tanto en el material textil seco como también, sin secado intermedio, a continuación de una etapa de lavado, blanqueado o bonificación.

EJEMPLO 2.

10. 60 a 65 partes de ditionita de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), 30 a 35 partes de pirofosfato tetrasódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) y 2 a 5 partes de una mezcla finamente repartida de 27 partes de 4,6-dimetilo-7-etiloaminocumarina, 3 partes de 4-fenilo-6-metilo-7-etiloaminocumarina y 70 partes de una sal sódica limpiada de lejía celulósica de sulfito se mezclan íntimamente.
15. 2 a 3 partes de esta mezcla se disuelven en 1000 partes de agua. A este baño se agregan 20 a 30 partes del material textil a blanquear, pudiendose emplear aquí todas las clases de fibras y tejidos mencionados en el ejemplo 1. Agitando repetidas veces se deja el
20. material textil durante 3 a 5 horas a una temperatura de 45 a 50° en este baño; a continuación se enjuaga como de costumbre y se seca. El material así tratado muestra un tono blanco reluciente.

EJEMPLO 3.

25. 25 a 35 partes del agente de lavado cualquiera, por ejemplo, de un sulfonato de alcohol graso, 65 a 75 partes de sales inorgánicas, tales como sulfato sódico y/o fosfatos sódicos neutrales, así como 0,3 a 0,7 partes de una mezcla finamente distribuida de 85 partes de
30. 4,6-dimetilo-7-etiloaminocumarina, 15 partes de 4-fenilo-6-

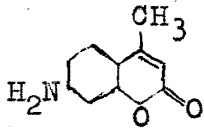
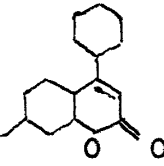
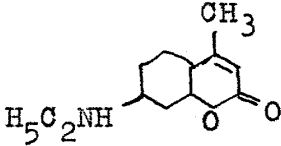
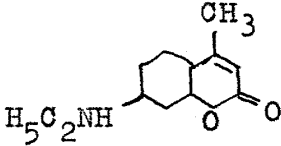
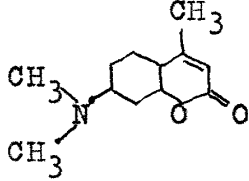
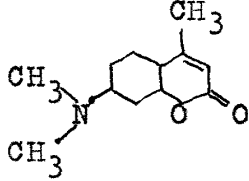
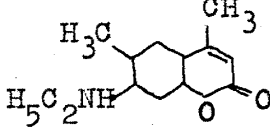
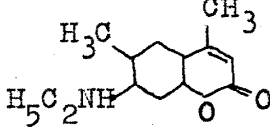
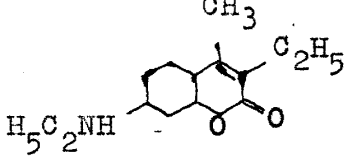
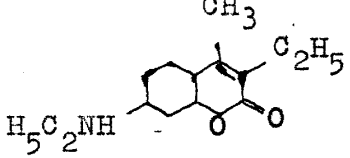
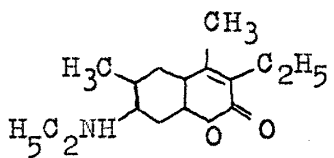
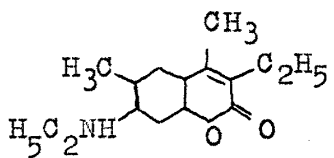
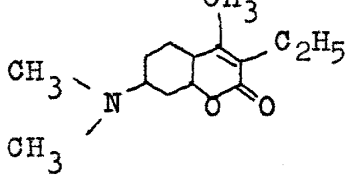
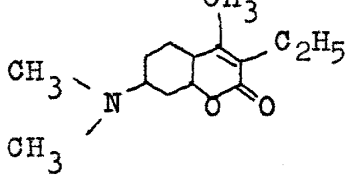
2 4 2 5 1 4 1 9 5 8



- metilo-7-etiloaminocumarina y 250 partes de la sal sódica ;
limpiada de lejía de celulosa sulfítica se mezclan inten-
samente. Si con este medio de lavado fino se lavan textiles
de poliamidas naturales o sintéticos, tales como lana,
5. seda, policaprolactam, nilón o de celulosa acética,
entonces se obtiene un blanco más puro y más blanco que el
que se logra después de un lavado con un agente de
lavado de igual composición que solo contenga 4,6-dimetilo-
7-etilo-aminocumarina.
10. Otros compuestos en el sentido de la presente
invención se pueden obtener juntando/^{uno}o varios compuestos
de la columna I de la siguiente tabla con uno o varios
compuestos de la columna II.



T A B L A 242514

Columna I	Columna II
 <chem>CN1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>	 <chem>CN1CCc2c(C)c(=O)oc2C1CCCC1</chem>
F.: 220 ^o	F.: 170 ^o
 <chem>CCN1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>	 <chem>CCN1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>
F.: 143 ^o	F.: 143 ^o
 <chem>CN(C)C1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>	 <chem>CN(C)C1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>
F.: 143 ^o	F.: 194 ^o
 <chem>CCN1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>	 <chem>CCN1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>
F.: 164 ^o	
 <chem>CCN1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>	 <chem>CCN1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>
F.: 151 ^o	
 <chem>CCN1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>	 <chem>CCN1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>
F.: 128 ^o	
 <chem>CN(C)C1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>	 <chem>CN(C)C1CCc2c(C)c(=O)oc21</chem>
F.: 106 ^o	

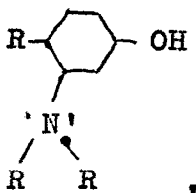
242514



Las aminocumarinas mencionadas en los ejemplos, y las demás que se pueden emplear según la presente invención, se obtienen por ejemplo por el procedimiento descrito por H.v.Pechmann en los Informes de la Deutschen Chemischen Gesellschaft 32 (1899) pág. 3690:

5.

Un 1-hidroxi-3-aminobenzol (en caso dado sustituido) de la fórmula general



10.

donde R significa hidrógeno o restos alquílicos bajos, se condensa libre de agua con un éster etílico del ácido benzilo- o acetiloacético, cuyo átomo de hidrógeno del grupo metilénico reaccionable, en caso dado, puede estar sustituido por un grupo alquílico bajo, en solución alcohólica, bajo adición de cloruro de cinc.

15.

Para la ejecución de esta invención se recomienda moler las aminocumarinas muy finamente o con un agente de dispersión, para que se repartan bien en el líquido de tratamiento. Pero también se pueden emplear en forma de sus sales solubles en agua, por ejemplo, con ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico o sulfúrico o con ácidos sulfónicos orgánicos, tales como ácidos benzol- o naftalin-mono- o bisulfónicos.

20.

Finalmente se pueden transformar también mediante reacción con bisulfito de formaldehído en el sentido de la

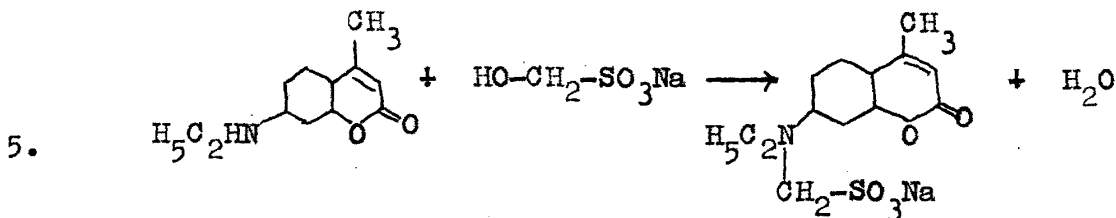
25.

242514

18 JUN



siguiente ecuación



en forma soluble en agua y con ello en forma adecuada para su aplicación.

10. La reacción se puede efectuar, por ejemplo, calentando 4-metilo-7-etilamino-cumarina con una solución de bisulfito sodioformaldehídico acuoso a 95-100°C hasta que el material inicial se haya disuelto.

Las mezclas se pueden emplear también de soluciones en agentes disolventes orgánicos.

15. N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Alemania con fecha 22 de junio de 1957, nº B 45.070, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,

20. siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de mezclas, para el blanqueado de material de fibras"; caracterizándose por lo siguiente:

25.

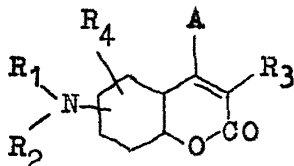
18 JU



242514

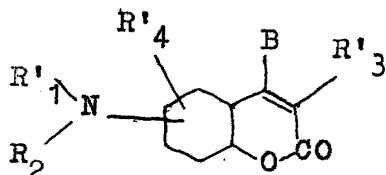
1^a.- Procedimiento de obtención de mezclas, para el blanqueado de material de fibras, que se caracteriza porque contienen por lo menos, un compuesto de la fórmula general

5.



y por lo menos un compuesto de la fórmula general

10.



donde significan

15.

A un resto alifático o aromático-alifático

B resto aromático

R₁ hasta R₄ } hidrógeno o restos alifáticos iguales o distintos
R'₁ hasta R'₄ }

20.

2^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque los compuestos se encuentran como sales solubles en agua.

25.

3^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a, caracterizado porque por lo menos, uno de los compuestos en el nitrógeno lleva como resto alifático un grupo metílico que está sustituido por el resto ácido del ácido sulfónico.



242514

- 4^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a,
caracterizado porque las mezclas están presentes en una
solución acuosa concentrada o dispersión.
5. 5^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a,
caracterizado porque las mezclas están presentes en un
baño de tratamiento de textiles.
- 6^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a,
caracterizado porque las mezclas están presentes en
una solución orgánica.
10. 7^a.- Procedimiento de obtención de mezclas,
para el blanqueado de material de fibras; tal y como
queda sustancialmente descrito en la presente memoria
que consta de doce hojas escritas a máquina por una
sola cara.

18 JUN. 1958

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI
P.P.