



268414

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 20 de Junio de 1961, con el Núm. 268.414.

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 111 West 50th Street, - Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE ABRILLANTADORES PARA TEJIDOS"

Este invento se refiere a una nueva clase de compuestos fluorescentes de naftotriazol que poseen nuevas y valiosas propiedades que les hacen particularmente útiles como agentes fluorescentes de blanqueo óptico para tejidos finos.

Está bien establecido que los textiles tienden a producir un tono amarillento por envejecimiento, que no puede eliminarse por los métodos ordinarios de blanqueo o lavado. Los métodos hasta ahora utilizados de "azulear" los materiales blancos con pigmentos azules o colorantes

268414



azules fugitivos han quedado completamente anticuados en la práctica moderna de los lavaderos y han sido superados en gran parte por métodos que emplean agentes fluorescentes de blanqueo óptico o abrillantadores como aditivos al jabón o detergente en el baño de lavado. Estos agentes de abrillatado se suministran usualmente de modo conveniente en el comercio en forma de mezclas íntimas con el jabón o detergente en barras, escamas, polvos, etc. Los agentes fluorescentes de blanqueo óptico cumplen su función deseada gracias a su absorción característica de radiaciones ultravioleta y conversión subsiguiente de esta energía en energía luminosa dentro del espectro visible. Esta energía luminosa convertida y emitida tiende a neutralizar cualquier amarilleamiento del material aumentando así su blancura aparente.

Es sabido que pueden usarse compuestos de fluorescencia azul de 2-(4-estirilfenil) -2H-nafto [1,2] triazol (que contienen un grupo ácido sulfónico en el núcleo estilbena), a partir de un baño entre neutro y débilmente ácido, para el abrillantamiento de fibras de lana y de celulosa. Sin embargo, ninguno de ellos posee afinidad apreciable para las fibras sintéticas tales como Dacron, Orlon, Nylon, etc., fabricadas a partir de ácido tereftálico y etilenoglicol, acrilonitrilo, ácido adípico y etilendiamina, etc. La falta de afinidad es debida probablemente al hecho de que los tejidos finos del tipo del Dacron y Nylon, por su carácter de materiales fuertemente hidrófobos, no son penetrados por estos productos sulfonados relativamente acuosolubles.

Es sabido también que el sustituyente ácido sulfó-



268414

nico en el núcleo estilbena de los 2-(4-estirilfenil)-
2H-nafto [1,2] triazoles anteriormente citados puede --
reemplazarse por grupos ciano, sulfona y sulfonamida pa-
ra producir agentes de abrillantamiento óptico que son -
5 útiles, por ejemplo, para abrillantar materiales sintéti-
cos polímeros parafínicos, tales como amidas polímeras a
partir de etilenodiamina y ácido adípico, cloruro de po-
livinilo, poliacrilonitrilo, ésteres de ácido poliacríli-
co y copolímeros de estos materiales, preparaciones cos-
10 méticas, bases para ungüentos y análogos.

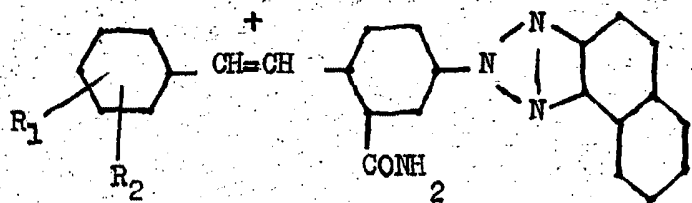
Hemos descubierto ahora que ciertos naftotriazoles
fluorescentes, libres de grupos ácido sulfónico así como
grupos ciano, sulfona y sulfonamida, se incorporan fácil-
mente en cantidades específicas en poliamidas, poliésteres,
15 cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, -
polistireno, poliuretano, polietileno, y materiales for-
madores de películas, fibras y tejidos análogos, como -
agentes efectivos de abrillantado. Estos nuevos nafto-
triazoles fluorescentes son especialmente excepcionales
20 porque poseen gran afinidad para Nylon y un poder abri-
llantador superior sobre Nylon con relación a los corres-
pondientes 2-(4-estirilfenil)-2H-nafto- [1,2] triazo-
les sustituidos por sulfona y sulfonamida, así como deri-
vados ciano-sustituidos de los mismos. En realidad, he-
25 mos encontrado que estos nuevos naftotriazoles fluores-
centes tienen un poder de blanqueo y abrillantado extraor-
dinariamente elevados en aplicación en fusión sobre teji-
do de poliéster de etilenglicol-ácido tereftálico de --
cualquier abrillantador con el que hemos experimentado,-
30 bien sea en nuestra síntesis propia o con productos com-

103414



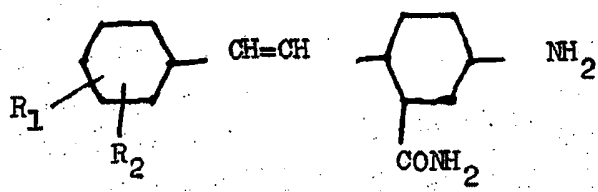
petitivos. A este respecto, es interesante notar que estos naftotriazoles fluorescentes son notables sobre Nylon, y son particularmente adaptables sobre películas, fibras y tejidos fabricados a partir de cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, polistireno, polietileno y poliuretano.

Los naftotriazoles fluorescentes, es decir, los 2-(2-carbamil-4-estirilfenil)-2H-nafto [1,2] triazoles - preparados de acuerdo con el presente invento se caracterizan por la fórmula general siguiente:



donde R_1 y R_2 representan hidrógeno, halógeno, tal como cloro, bromo o fluor, alcoholo bajo, tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, y alcoxi bajo, tal como metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, isobutoxi y análogos.

Los naftotriazoles que tienen la fórmula general anterior se preparan diazotando un estilbano de fórmula:



donde R_1 y R_2 tienen los mismos valores que arriba, en ácido acético glacial, añadiendo ácido clorhídrico y ni-

33414



trito sódico sobre la amina, en forma de una solución o suspensión en agua o en ácido clorhídrico. Una vez terminada la diazotación, se añade 2-naftilamina, en forma de hidrocioruro o de una papilla, sobre el diazocompuesto, en cantidad equimolar. Cuando ha terminado la copulación, el monoazo-colorante se oxida para pasar al triazol, por ejemplo, calentando con sulfato de cobre en un disolvente básico tal como piridina o β , α -picolina, y análogos. El abrillantador se aísla precipitando primero y filtrando el cobre en forma de sulfuro, y separando luego del disolvente, bien sea por destilación con vapor de agua, o bien diluyendo con agua y enfriando, y filtrando después. El agente abrillantador resultante se aplica bien sea a partir de un baño textil acuoso o bien por incorporación en fusión en los polímeros formadores de película, fibra y tejido arriba mencionados. En cuanto a los tejidos, los agentes abrillantadores pueden aplicarse en forma dispersada. La dispersión puede obtenerse amasando el abrillantador con un agente de dispersión adecuado en un mezclador Werner-Pfleiderer, o bien puede dispersarse disolviendo el abrillantador en un disolvente adecuado y vertiendo la solución sobre agua, obteniéndose un precipitado finamente dividido. El abrillantador dispersado se aplica usualmente al tejido calentando en agua junto con el tejido, durante unos 45 minutos, a una temperatura próxima a la ebullición. La cantidad de abrillantador puede variar mucho y, en realidad, puede estar comprendida entre 0,0035 % y 0,5 %, basado en el peso de la fibra.

Para la preparación de los naftotriazoles fluores-



33414

centes de la fórmula general anterior, el intermediario estilbenc, es decir, la amina, se prepara primero por -- condensación de 5-nitro-o-tolunitrilo con cualquiera de los benzaldehidos siguientes:

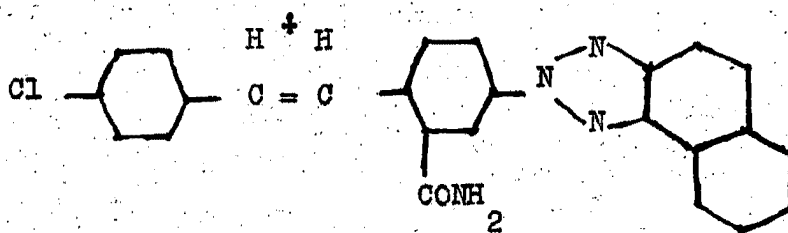
- 5 benzaldehido
o-, m- y p-bromobenzaldehido
o-, m- y p-clorobenzaldehido
2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- y 2,6-diclorobenzaldehido
o-, m- y p-tolualdehido
- 10 5-bromo-2-metoxibenzaldehido
5-cloro-2-metoxibenzaldehido
2-metoxi-m-tolualdehido
5-metoxi-o-tolualdehido
3-bromo-4-etoxibenzaldehido
- 15 4-butoxi-3-clorobenzaldehido
o-, m- y p-metoxibenzaldehido
2,4-dibromobenzaldehido
o-, m- y p-etoxibenzaldehido
3,4-dietoxibenzaldehido
- 20 o-, m- y p-propoxibenzaldehido
2,3-dimetoxibenzaldehido
o-, m- y p-butoxibenzaldehido
p-fluorobenzaldehido
4-cloro-o-tolualdehido
- 25 3-cloro-p-tolualdehido
2,4-, 2,5- y 3,5-dimetilbenzaldehido
4- y 5-isopropil-o-tolualdehido
2,4- y 2,5-dietilbenzaldehido
p-terciario-butylbenzaldehido
- 30 p-etilbenzaldehido

268414

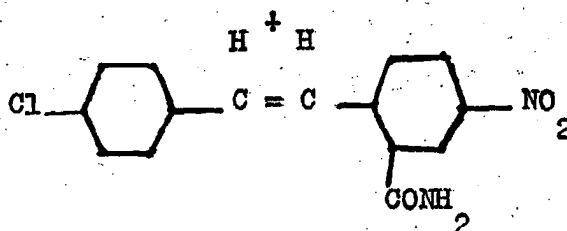


El producto de condensación anterior que contiene un grupo carbmilo en posición 2 y un grupo nitro en posición 4 del núcleo estilbeno, se trata posteriormente - para reducir el grupo nitro a amina, como se verá de un modo más claro por los siguientes ejemplos. El producto intermedio aminoestilbeno resultante se trata luego de - nuevo por diazotación y copulación, seguida de oxidación, como se observará por los ejemplos siguientes:

Ejemplo I



15 El producto intermedio, de fórmula



25 se preparó cargando 48,6 gramos de 5-nitro-o-tolunitri-
lo, 53 gramos de p-clorobenzaldehído y 36 mililitros de
piridina (a alcalinidad Clayton) en un matraz de 500 ml.,
provisto de agitador, termómetro, refrigerante de refluj
jo, tubo de cloruro cálcico, entrada de nitrógeno y ca-
misa de calefacción. La carga se calentó durante 18 ho-
ras a 100° C. y se añadieron 150 mls. de ácido acético
glacial. Después se enfrió la carga a 20° C., se filtró,
30 y la torta de prensado se lavó sobre el embudo con 100

268414



5 ml. de ácido acético glacial. La torta se molió en un mortero con 50 ml. de ácido acético glacial, se filtró, se lavó con una porción adicional de 50 ml. de ácido acético glacial y finalmente, se lavó con 100 ml. de agua y se secó en aire para dar el producto intermedio bruto.

10 La totalidad del producto intermedio nitrado bruto anterior se convirtió en una papilla en unos 500 ml. de solución acuosa de hidróxido sódico al 1 %, a 70° C., se filtró y luego se lavó con 200 ml. de agua. La torta resultante se convirtió otra vez en una papilla en 500 ml. de solución acuosa de hidróxido sódico al 1 %, a 70° C., se filtró, se lavó con 500 ml. de agua y se secó a 80° C. en aire dando un rendimiento de 46 gramos del producto intermedio.

15 Con respecto a la condensación anterior para preparar el producto intermedio nitrado de partida, hay que advertir que la última operación debe realizarse en presencia de una base orgánica secundario no-ionica muy energética, tal como piperidina, conina, metóxido de sodio o potasio o N-metil tolueno sulfonamida de sodio o potasio, a un pH de alrededor de 12-13,5 para obtener un producto intermedio predominantemente puro o completamente puro.

20 El producto intermedio nitrado tal como se obtiene arriba, se redujo a amina de la manera siguiente:

25 En un matraz de 1 litro se cargaron 110 ml. de dimetilformamida, 55 ml. de agua, 39 gramos de taladradoras de hierro de 60 mallas, y 6,7 ml. de ácido clorhídrico concentrado. El material se calentó luego durante 10 minutos a 95° C. y se añadió, en pequeñas porciones, a 300° C., una solución de 30,2 gramos del material nitra-

30

268414



do, convertido en nueva papilla, obtenido como se ha dicho arriba, sobre 150 ml. de dimetilformamida. El producto se calentó durante 1 hora a 107-110° C. La carga se neutralizó luego con carbonato sódico hasta dar reacción negativa con ferricianuro potásico o alcalinidad a la fenolftaleína. La carga se filtró a través de "supercel" a 108° C. y la torta se lavó con 200 ml. de dimetilformamida caliente. El filtrado se diluyó luego hasta 4 litros de volumen con agua, se filtró y se lavó con 2 litros más de agua y luego se secó al aire dando 24 gramos de producto amina.

Se disolvieron 11,8 gramos del producto amina a 80° C. en 300 ml. de ácido acético glacial y se añadió una solución de 21 ml. de ácido clorhídrico concentrado en 75 ml. de agua. La carga resultante se enfrió a 0° C., y se añadieron, gota a gota, 8,6 ml. de solución de nitrato sódico (38,5 % peso/volumen) (= 0,047 moles) sobre la papilla de hidrocloruro de amina a 0-5° C., y se agitó durante $\frac{1}{2}$ hora a 5-10° C., seguido de la adición de 3 ml. de solución acuosa de ácido sulfámico al 10 % para destruir el exceso de ácido nitroso. Se disolvió una solución de 6,75 gramos de 2-naftilamina a 85° C., en 250 ml. de agua y 8,4 ml. de ácido clorhídrico concentrado, se filtró por gravedad y se añadió lentamente sobre el diazo a 0-5° C. La papilla resultante se agitó durante 3 horas a 0-10° C. y luego se filtró la carga y la torta se lavó con 1 litro de agua fría.

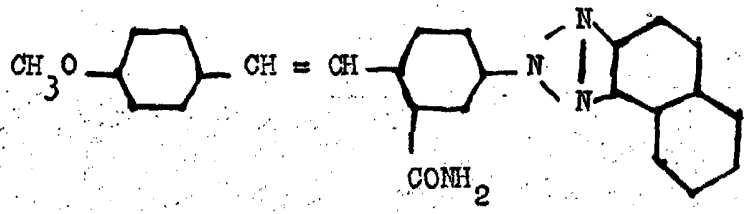
El colorante resultante, después de secar, se disolvió a 85° C. en 2400 ml. de picolina y a una temperatura de 90° C., añadiendo luego una solución formada por 27,2



3414

Ejemplo IV

5

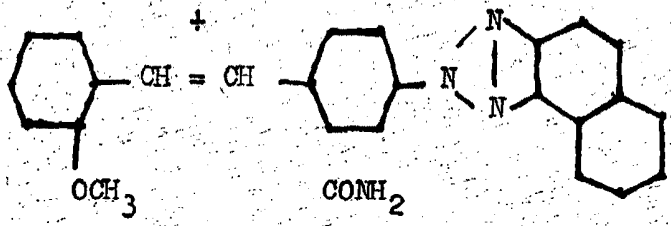


Se repitió el Ejemplo I, a excepción de que se reemplazaron los 53 gramos de p-clorobenzaldehído por 50,3 gramos de p-metoxibenzaldehído.

10

Ejemplo V

15

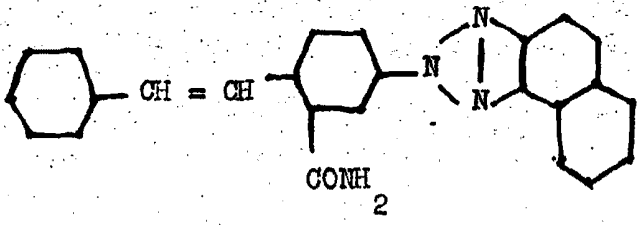


Se repitió el Ejemplo I, a excepción de que se reemplazaron los 53 gramos de p-clorobenzaldehído por 50,3 gramos de o-metoxibenzaldehído.

20

Ejemplo VI

25



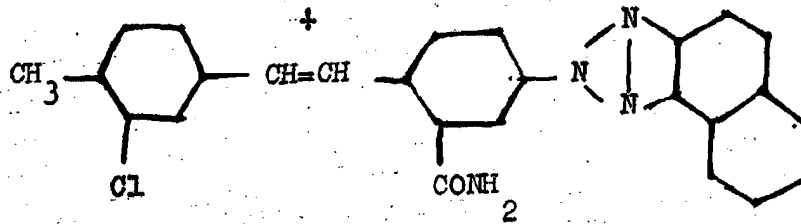
Se repitió nuevamente el Ejemplo I, a excepción de que se reemplazaron los 53 gramos de p-clorobenzaldehído por 39,2 gramos de benzaldehído.

30



Ejemplo VII

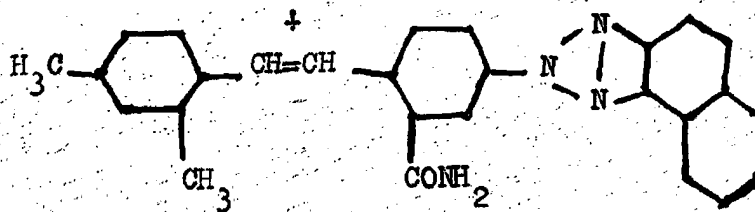
293414



10

Se repitió otra vez el Ejemplo I, a excepción de -
que se reemplazaron los 53 gramos de p-clorobenzaldehído
por 57,2 gramos de 3-cloro-p-tolualdehído.

Ejemplo VIII



20

Se repitió nuevamente el Ejemplo I, a excepción de
que se reemplazaron los 53 gramos de p-clorobenzaldehído
por 49,6 gramos de 2,4-dimetilbenzaldehído.

Aplicación:

25

La aplicación de cada uno de los abrillantadores -
de los Ejemplos I a VIII inclusive sobre Nylon se reali-
za disolviendo 0,05 gramos de cada abrillantador en por-
ciones separadas de 100 ml. de dimetilformamida. Luego -
se añaden 5 ml. de cada una de las soluciones de dimetil
formamida sobre 8 baños de tinción individuales que con-
tienen 100 ml. de agua y 0,1 % de Peregál-0 (producto de
30 condensación de óxido de etileno que se encuentra en el

268414



comercio) como agente de dispersión. En cada uno de los 8 baños de tinción, se introduce una mufiequilla de 5 -- gramos de Nylon y el material se calienta a 57,2-60° C., durante 1 hora, después de lo cual se seca, se aclara -- con agua y se seca. Después, se lee el brillo de las 8 -- telas teñidas sobre un fotómetro fluorescente ultravioleta. La lectura del brillo de cada uno de los compuestos abrillantadores da por término medio entre 30 y 42.

Se prepararon soluciones duplicadas de dimetilformamida de cada uno de los abrillantadores de los Ejemplos I a VIII y se aplicaron sobre Dacron de la misma manera que antes. También en este caso se obtuvieron valores de brillo altos.

Ejemplo IX

Se calentaron 10 gramos de tereftalato de dimetilo, 4,85 gramos de etilenglicol y 0,003 gramos de sodio metálico, como catalizador, durante 3 horas, a 200° C., en una corriente de nitrógeno puro. Después de 3 horas, se añadieron sobre el polímero resultante 0,30 gramos del abrillantador del Ejemplo I. El polímero de peso molecular bajo se calentó luego a 280° C. durante 30 minutos y posteriormente se siguió calentando durante 10 horas en vacío. Durante la conversión térmica, se introdujo una corriente lenta de nitrógeno a través de un tubo capilar. El producto final fundía a 260° C. El alcohol metílico formado como subproducto del intercambio de éster se separó durante el período de calentamiento. El producto final según se formó, se sometió a extrusión en forma fundida como cinta enfriada con un riego acuoso y luego se

268414



5 cortó en fragmentos. Los fragmentos se fundieron en ausencia de aire y agua, luego se sometieron a extrusión por orificios para darles la forma deseada. Los artículos formados pueden convertirse en fibras en forma de filamento continuo o cortarse en segmentos cortos como fibra cortada. Tanto los filamentos como los segmentos cortos acusaban un notable efecto de blanqueamiento. Los mismos resultados se obtienen con los abrillantadores de los ejemplos II a VIII inclusive.

10

Ejemplo X

15 Sobre 10 gramos de tela poliéster "Dacron" en un baño acuoso de 200 ml. de volumen a 90° C., se añadió una solución de 0,002 gramos de abrillantador del Ejemplo I en 5 ml. de dimetilformamida. La tela de poliéster contenida en el baño se agitó durante 1 hora, después de lo cual se sacó del baño, se aclaró con agua, y se secó. Luego se calentó otra vez en un horno durante 2 horas a 200° C., y después se enfrió a temperatura ambiente. La fijación térmica a 200° C. origina migración del abrillantador dentro de la fibra y produce de este modo un efecto blanqueante. En esta operación, el "Dacron" se pone a una temperatura justamente por debajo de su punto de ablandamiento, de manera que es necesario adaptar el proceso al poliéster particular de que se trate. Este ejemplo ilustra un caso de transición entre una aplicación en fusión propiamente dicha y las aplicaciones textiles a temperatura menores.

20

25

30

La presente solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 1 de Julio de 1960, bajo el número --



268414

40.197, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

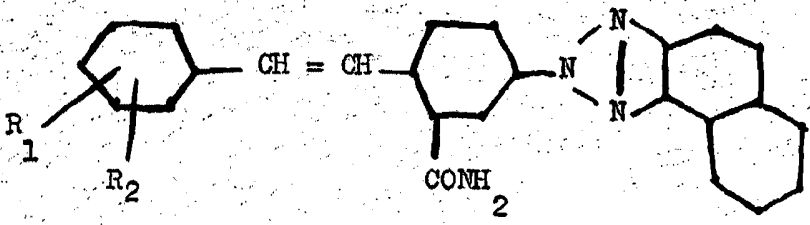
N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España por VEINTE años, son los siguien-
tes:

10

1ª.- Mejoras introducidas en la preparación de a-
brillantadores para tejidos, caracterizadas porque los -
mismos comprenden el compuesto de la fórmula

15



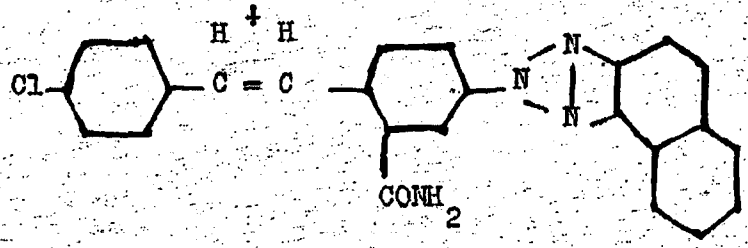
20

donde R₁ y R₂ representan un miembro elegido de la clase
consistente en hidrógeno, cloro, bromo, alcoholo inferior
y alcoxi inferior.

25

2ª.- Mejoras según el punto 1ª, caracterizadas por
que dichos abrillantadores comprenden el compuesto de la
fórmula.

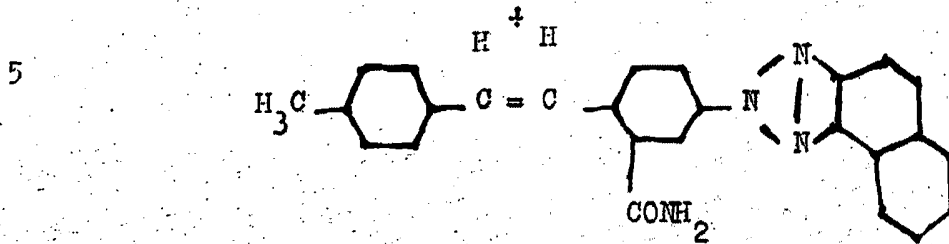
30



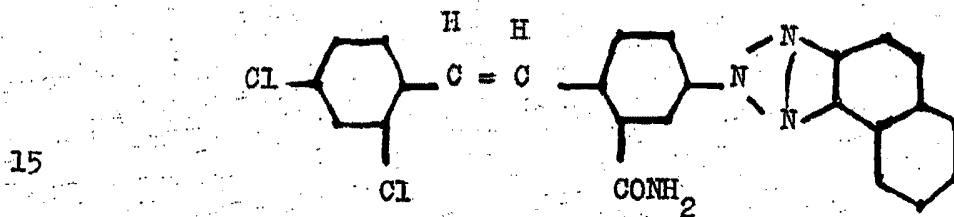


268414

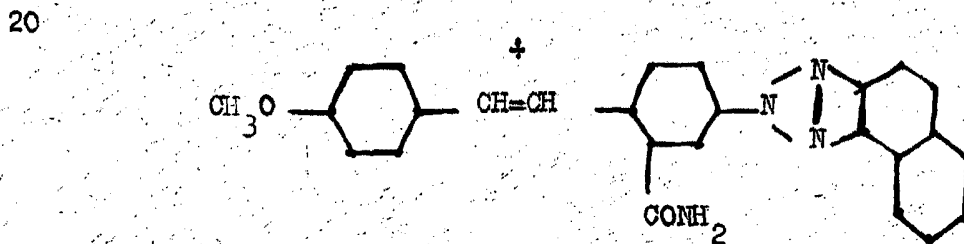
39.- Mejoras según el punto 12, caracterizadas por que dichos abrillantadores comprenden el compuesto de la fórmula



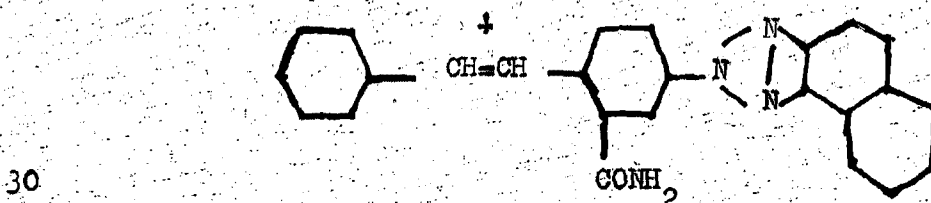
42.- Mejoras según el punto 12, caracterizadas por que dichos abrillantadores comprende el compuesto de la fórmula



52.- Mejoras según el punto 12, caracterizadas por que dichos abrillantadores comprenden el compuesto de la fórmula



62.- Mejoras según el punto 12, caracterizadas por que dichos abrillantadores comprenden el compuesto de la fórmula



268414



7º.- Mejoras introducidas en la preparación de -
abrillantadores para tejidos.

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

5

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

12 JUL 1931