

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 961**

51 Int. Cl.:
D06M 13/07 (2006.01)
D06M 13/358 (2006.01)
C07D 251/68 (2006.01)
D06L 3/12 (2006.01)
C11D 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03744345 .4**
96 Fecha de presentación: **10.03.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1485532**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2004**

54 Título: **Procedimiento para mejorar el factor de protección solar de un material de fibra celulósica**

30 Prioridad:
18.03.2002 EP 02405205

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.04.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
METZGER, Georges y
CUESTA, Fabienne

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 377 961 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para mejorar el factor de protección solar de un material de fibra celulósica

La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar el factor de protección solar (SPF por sus siglas en inglés) de materiales de fibra celulósica y mezclas de los mismos, que comprende tratar los materiales de fibra celulósica con al menos un agente blanqueante fluorescente (FWA por sus siglas en inglés). Además, la invención se refiere a nuevos agentes blanqueantes fluorescentes útiles para dicho procedimiento.

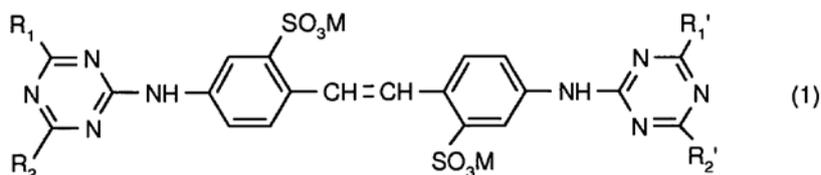
Es bien conocido el efecto perjudicial para la piel de la radiación UV. Normalmente, la protección frente a la luz solar fuerte se persigue mediante la aplicación de una crema solar, una composición que contiene un absorbente de UV, directamente a la piel. Sin embargo, en regiones particularmente soleadas, por ejemplo en Australia o América, el grado de daños en la piel como consecuencia de la radiación UV ha estado incrementando recientemente de forma drástica. Por tanto, en estos países se presta más atención a la protección de la piel frente a la irradiación solar.

En consecuencia, se ha propuesto que la piel debe ser protegida no solo directamente, sino también para reducir la capacidad de transmisión de UV de la ropa y también de otros artículos de protección solar, tales como toldos o parasoles. Especialmente, los materiales de fibra celulósica son al menos parcialmente transparentes a la radiación UV, de modo que el mero uso de ropas no ofrece una protección adecuada a la piel frente a daños derivados de la radiación UV. Es posible aquí una solución incorporando absorbentes de UV y/o FWA's en el material de fibra.

Sin embargo, los resultados conseguidos hasta ahora respecto a la protección frente a la radiación UV en el campo de materiales de fibra celulósica, en particular materiales textiles, no han sido completamente satisfactorios y, por tanto continúa existiendo la necesidad de mejorar el factor de protección solar de estos materiales.

Se ha comprobado ahora, de manera sorprendente, que una clase particular de agentes blanqueantes fluorescentes no solo proporciona excelentes factores de protección solar para materiales de fibra celulósica en general, sino que también se traduce en poca o ninguna reducción observable de los grados de blanqueo de los materiales así tratados.

De manera correspondiente, la presente invención proporciona un procedimiento para mejorar el factor de protección solar (SPF) de materiales de fibra celulósica y mezclas de los mismos, que comprende poner en contacto dichos materiales con al menos un compuesto de fórmula



en donde M es hidrógeno, un átomo de metal alcalino, amonio o un catión formado a partir de una amina; R₁ y R'₁ son idénticos y son -NH-R₃, en donde R₃ es fenilo sustituido por -CO-X-R₅, en donde X es NH y R₅ es 2-hidroxietilo; R₂ es un grupo de fórmula -O-R₄ en donde R₄ es hidroxialquilo C₁-C₄, y R'₂ tiene uno de los significados de R₂. R₂ y R'₂ pueden tener significados diferentes. Con preferencia, sin embargo, los mismos son idénticos.

De acuerdo con la invención, los radicales alquilo han de ser entendidos como siendo generalmente radicales alquilo de cadena abierta o de cadena ramificada que contienen de 1 a 6 átomos de carbono por ejemplo, metilo, etilo, n- o iso-propilo, n-, sec- o terc-butilo o n-hexilo, n-octilo. Cicloalquilo es con preferencia ciclopentilo o ciclohexilo.

Estos grupos alquilo pueden estar sustituidos, por ejemplo por alcoxi C₁-C₄ o hidroxilo.

En el grupo -O-R₄, el radical R₄ es con preferencia hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo.

Los nuevos compuestos de fórmula (1) constituyen otra modalidad de la invención, en donde R₁ y R'₁ son idénticos y son -NH-R₃, en donde R₃ es fenilo sustituido por -CO-X-R₅, en donde X es NH y R₅ es 2-hidroxietilo, R₂ y R'₂ son con preferencia idénticos y son cada uno -O-R₄, en donde R₄ es hidroxialquilo C₁-C₄.

Las cantidades de compuesto (1) a aplicar al material celulósico de acuerdo con el procedimiento de la invención pueden variar en un amplio intervalo. Sin embargo, cuando se emplean en cantidades comprendidas entre 0,001 y 2% en peso, basado en el peso del material de fibra, pueden obtenerse efectos útiles. Con preferencia, sin embargo, la cantidad usada del compuesto de fórmula (1) es de 0,005 a 1% y en especial de 0,01 a 0,5% en peso, basado en el peso del material de fibra.

Los materiales de fibra celulósica han de ser entendidos como representando, por ejemplo, la fibra de celulosa natural, tal como algodón, lino o cáñamo, y también pasta de celulosa y celulosa regenerada. El procedimiento de la invención es también adecuado para tratar fibras que contienen hidroxilo presentes en géneros de mezcla, por ejemplo, mezclas de algodón con fibras de poliéster o fibras de poliamida.

- 5 Los materiales de fibra empleados tienen una densidad comprendida entre 30 y 200 g/m², con preferencia entre 100 y 150 g/m², encontrándose la porosidad del material en el intervalo de 0,1 a 3%, con preferencia de 0,1 a 1,5%.

Con preferencia, el material de fibra celulósica empleado es algodón o una mezcla de algodón.

Las fibras mencionadas pueden estar presentes en diversas formas, por ejemplo, como fibra corta o hilos o como géneros tejidos o géneros de punto.

- 10 Además del compuesto de fórmula (1) también se puede emplear un absorbente de UV al material de fibra celulósica. Normalmente, resulta poca o ninguna reducción observable del grado de blanqueo de los materiales así tratados.

Para esta finalidad, la aplicación del absorbente de UV puede efectuarse antes, durante o después del tratamiento del material con el FWA de fórmula (1).

- 15 Para esta finalidad se puede aplicar cualquier absorbente de UV adecuado para materiales de fibra celulósica. El absorbente de UV empleado puede ser, por ejemplo, una o-hidroxibenzofenona, un o-hidroxifenilbenzotriazol, un 2-aril-2H-benzotriazol, un éster de ácido salicílico, un acrilonitrilo sustituido, un acrilaminoetileno sustituido, una nitrilohidrozona, o-hidroxiaril-1,3,5-triazina, una 1,3,5-triazina sulfonada o preferentemente una anilida oxálica.

- 20 Con preferencia, se emplean absorbentes de UV reactivos y particularmente se prefieren los absorbentes de UV descritos en la Patente US No. 5.700.295, especialmente las anilidas oxálicas.

- 25 La aplicación de los FWA's y también, cuando se desee, de los absorbentes de UV puede tener lugar mediante un procedimiento de agotamiento o continuo como es bien conocido a partir de la bibliografía al respecto para compuestos similares. En el procedimiento de agotamiento, la relación de licor o baño puede elegirse dentro de un amplio intervalo, por ejemplo, de 3:1 a 200:1, con preferencia de 10:1 a 40:1. Resulta ventajoso trabajar a una temperatura de 20 a 120° C, con preferencia de 40 a 110° C.

Los absorbentes de UV reactivos con la fibra se aplican convenientemente en presencia de agentes aceptores de ácido, por ejemplo, hidróxido sódico, carbonato sódico, bicarbonato sódico, formato sódico, carbonato potásico, silicato sódico, tricloroacetato sódico o trifosfato sódico, en presencia o ausencia de sales neutras, por ejemplo, sulfato sódico o cloruro sódico.

- 30 Las cantidades de los absorbentes de UV a aplicar al material celulósico de acuerdo con el procedimiento de la invención pueden variar en un amplio intervalo. Sin embargo, cuando se emplean en cantidades comprendidas entre 0,005 y 1% en peso, basado en el peso del material de fibra, pueden obtenerse efectos útiles. Sin embargo, con preferencia, la cantidad del compuesto de fórmula (1) empleado es de 0,01 a 0,5% en peso, basado en el peso del material de fibra.

- 35 En el procedimiento continuo, el licor añadido es convenientemente de 40-700, con preferencia 40-500% en peso. El material de fibra se somete entonces a un proceso de tratamiento térmico para fijar los FWA's y los absorbentes de UV aplicados. Esta fijación también se puede realizar mediante el método de baño en frío.

- 40 El tratamiento térmico adquiere preferentemente la forma de un proceso de tratamiento con vapor de agua en un vaporizador con vapor de agua ordinario o supercalentado a una temperatura de 98 a 105° C durante, por ejemplo, 1-7, preferentemente 1-5 minutos. La fijación del absorbente de UV mediante el proceso de baño en frío puede efectuarse almacenando el material impregnado y preferentemente enrollado a temperatura ambiente (15 a 30° C) durante 3 a 24 horas, por ejemplo, siendo conocido que el tiempo de baño en frío depende del absorbente de UV.

- 45 Una vez terminado el proceso de aplicación y de fijación, los materiales tratados con convencionalmente aclarados, enjabonados, por ejemplo, durante 20 minutos a 90° C con una solución que contiene 1 g/litro de carbonato sódico calcinado, y secados.

El baño de tratamiento puede contener opcionalmente otros agentes auxiliares usuales, por ejemplo, agentes de igualación, humectación, desaireación y antiespumantes, aceleradores de la penetración o agentes anti-arrugas.

Los materiales de fibra celulósica tratados por el procedimiento de la presente invención poseen altos factores de protección solar. El factor de protección solar se define como la relación de la dosis perjudicial de energía UV sobre piel protegida a la dosis perjudicial de energía UV sobre piel sin proteger. Por tanto, el factor de protección solar es también una medida de la capacidad de transmisión de materiales de fibra sin tratar y de aquellos tratados con FWA's y absorbentes de UV reactivos descritos en esta invención.

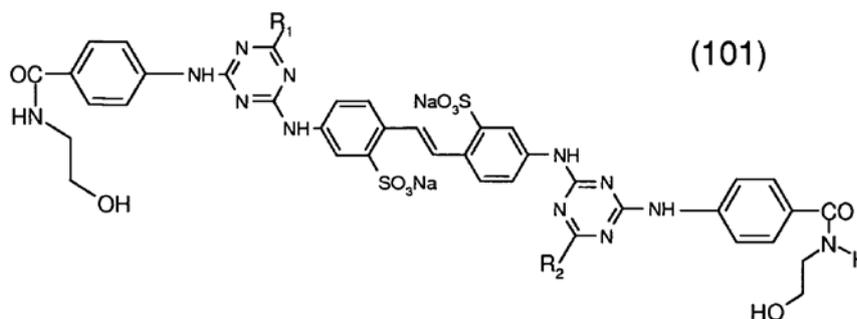
El factor de protección solar puede ser determinado, por ejemplo, mediante el método descrito por B.L. Diffey y J. Robson en J. Soc. Cosmet. Chem., 40, 127-133 (1989).

Los compuestos de fórmula (1) pueden ser preparados por métodos conocidos, por ejemplo, haciendo reaccionar, bajo condiciones de reacción conocidas, cloruro cianúrico, sucesivamente, en cualquier secuencia deseada, con un ácido aminoestilbeno-disulfónico y compuestos capaces de introducir los grupos R_1 , R'_1 , R_2 y R'_2 . Si R_2 y/o R'_2 tienen el significado $-O-R_4$, convenientemente se emplea un alcohol de fórmula $HO-R_4$. Si este alcohol contiene un residuo hidroxilo adicional, normalmente se obtienen mezclas de compuestos de fórmula (1). La composición específica de dichas mezclas depende de la reactividad de los diferentes residuos OH del alcohol. Sin embargo, normalmente no es necesario aislar los componentes individuales de tales mezclas dado que todos los componentes exhiben propiedades ventajosas similares como agentes blanqueantes fluorescentes. Si se desea, el aislamiento puede ser proporcionado por métodos conocidos.

Los compuestos de fórmula (1) exhiben una solubilidad distinguida en agua junto con una buena afinidad por el material de fibra celulósica y las composiciones acuosas que contienen estos compuestos presentan una excelente actividad en almacenamiento. Los mismos confieren al material celulósico una excelente protección solar y un alto grado de blancura.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención; las partes y los porcentajes son en peso salvo que se indique otra cosa.

Ejemplo 1: Preparación del compuesto



Mezcla de los siguientes tres compuestos:

- $R_1 = R_2 = -O-CH(CH_3)-CH_2-OH$,
- $R_1 = R_2 = -O-CH_2-CH(CH_3)-OH$ y
- $R_1 = -O-CH(CH_3)-CH_2-OH$; $R_2 = -O-CH_2-CH(CH_3)-OH$.

Etapas 1.

Se añaden 214 g de agua a un matraz de reacción de laboratorio, seguido por 4 g de cloruro sódico. El contenido del matraz de reacción se enfría a $10^\circ C$ empleando un baño de hielo. Al matraz de reacción se añaden 15,6 g de cloruro cianúrico lentamente en 10 minutos. Una vez añadido todo el cloruro cianúrico, se forma una suspensión blanca, siendo el pH del contenido del matraz de 3,10.

Al matraz de reacción, todavía a $10^\circ C$, se añaden 140 g de una solución al 12% (peso/volumen.9) de sal sódica de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico (DAS) durante un periodo de 1 hora. Terminada la adición, la mezcla de reacción se mantiene durante otros 50 minutos. El pH incrementa a 4,42. El pH se controla entre 3 y 4,5 durante la reacción empleando 2,77 g de carbonato sódico al 20% en peso /volumen (17% en peso/peso). El contenido del matraz es de un color naranja claro teniendo la suspensión una buena estabilidad. La HPLC verifica que la reacción ha sido completa, pureza 96-97%.

Etapas 2.

En un matraz de laboratorio se colocan 60 g de agua y 4 g de cloruro sódico. Se añaden entonces 15,92 g de 4-amino-N-(2-hidroxietil)benzamida para formar una suspensión. La suspensión se calienta a 60° C con agitación. Durante 15 minutos se disuelve la suspensión siendo el pH de 8,5. La suspensión acuosa de la primera etapa de reacción, todavía a 16° C, se añade a la solución acuosa de la benzamida durante un periodo de 30 minutos. Después de añadir los primeros 100 ml, se forma una suspensión de color amarillo brillante y se aumenta la agitación para compensar el incremento de viscosidad. La temperatura del matraz de reacción se mantiene en 60° C y el pH se controla entre 6,5 y 7,0 empleando carbonato sódico 1 M. Terminada la adición, la mezcla de reacción se agita durante otra hora a 60° C. La HPLC muestra que la reacción es completa, pureza 94-95%. La temperatura de la mezcla de reacción se incrementa a 90° C. La viscosidad de la mezcla de reacción aumenta y el pH descienda a 5,32. El pH se ajusta entonces con carbonato sódico 1 M a un valor de 6,0.

Etapa 3.

A una suspensión de 4 g del producto de reacción de la segunda etapa en 10 ml de propilenglicol se añade lentamente 1 g de NaOH al 32% en peso/volumen con agitación. La suspensión se calienta a 90° C y se mantiene a esta temperatura con agitación durante 2 horas. Se añaden 6 g de agua y la mezcla de reacción se filtra para proporcionar una solución al 20% aproximadamente de fórmula (101).

Ejemplo 2:

Se trabaja de acuerdo con el ejemplo 1 pero sustituyendo, en la primera etapa, los 10 ml de propilenglicol por 10 ml de 1,2-butilenglicol, para proporcionar una solución al 20% aproximadamente de una mezcla de los siguientes tres compuestos de fórmula (101):

- a) R₁ = R₂ = -O-CH(CH₂-CH₃)-CH₂-OH,
- b) R₁ = R₂ = -O-CH₂-CH(CH₂-CH₃)-OH y
- c) R₁ = -O-CH(CH₂-CH₃)-CH₂-OH; R₂ = -O-CH₂-CH(CH₂-CH₃)-OH.

Ejemplo 3:

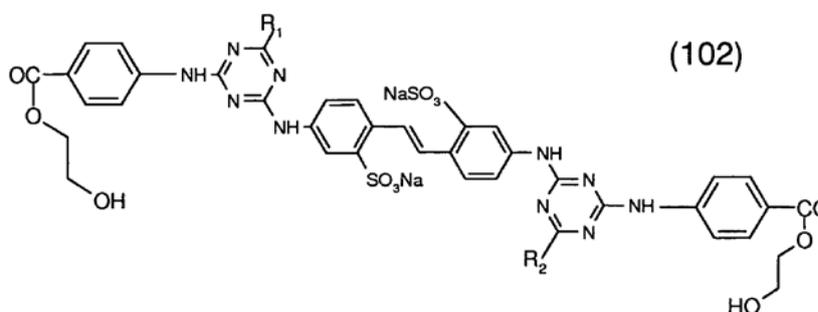
Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, pero sustituyendo en la tercera etapa los 10 ml de propilenglicol por una mezcla de 5 ml de propilenglicol y 5 ml de 1,2-butilenglicol, se obtiene una solución al 20% aproximadamente de una mezcla de los correspondientes compuestos de fórmula (101) que contiene el propilenglicol y el 1,2-butilenglicol enlazados por vía de oxígeno a los anillos de triazina.

Ejemplo 4:

Siguiendo el procedimiento del ejemplo, pero sustituyendo en la tercera etapa los 10 ml de propilenglicol por una mezcla de 5 ml de propilenglicol y 5 ml de dietilenglicol, se obtiene una solución al 20% aproximadamente de una mezcla de los correspondientes compuestos de fórmula (101) que contiene el propilenglicol y el dietilenglicol enlazados por vía de oxígeno a los anillos de triazina.

Ejemplo 5 (comparativo):

Preparación del compuesto



Mezcla de los siguientes tres compuestos:

- a) R₁ = R₂ = -O-CH(CH₃)-CH₂-OH,
- b) R₁ = R₂ = -O-CH₂-CH(CH₃)-OH y
- c) R₁ = -O-CH(CH₃)-CH₂-OH; R₂ = -O-CH₂-CH(CH₃)-OH.

ES 2 377 961 T3

La mezcla anterior se prepara de manera análoga a la descrita en el ejemplo 1 pero reemplazando en la segunda etapa los 15,92 g de 4-amino-N-(2-hidroxietil)-benzamida por cantidades equivalentes de éster etílico de ácido 4-aminobenzoico.

Ejemplo 6:

- 5 Dos muestras cada una de 10 g de un género de celulosa lavado previamente (cretona de algodón) se tratan en una máquina de teñir AHIBA® durante 60 minutos a 95° C en una relación de baño de 1:20 en dos baños acuosos diferentes.
- A)
- 10 3,0 ml/l de peróxido de hidrógeno 35%
2,0 ml/l de silicato sódico 38° Bé
2,0 ml/l de sosa caústica 36° Bé
0,5 g/l de ULTRAVON EL
- 15 B) El mismo baño que en A), pero conteniendo además
0,014% de compuesto de fórmula (102) de acuerdo con el ejemplo 5
- C) El mismo baño que en A), pero conteniendo además
- 20 0,028% de compuesto de fórmula (102) de acuerdo con el ejemplo 5
- D) El mismo baño que en A), pero conteniendo además
- 25 0,015% de compuesto de fórmula (101) de acuerdo con el ejemplo 4
- E) El mismo baño que en A), pero conteniendo además
0,03% de compuesto de fórmula (101) de acuerdo con el ejemplo 4
- 30 Los resultados se ofrecen en la siguiente tabla:

Ejemplo	WG (Ganz)	Valor SPF
6 A) [#]	83	3,3
6 B) [#]	215	16,0
6 C) [#]	223	21,2
6 D)	222	20,4
6 E)	226	24,2

[#] Ejemplo comparativo

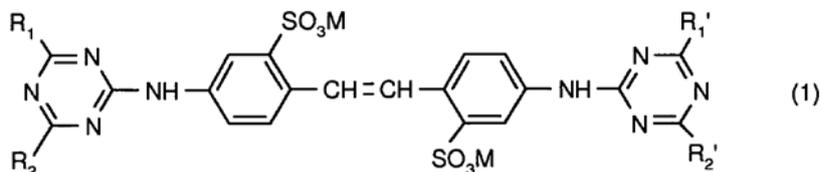
* Grado de blancura: de acuerdo con Ganz

** Factor de protección solar (SPF): de acuerdo con luz solar de Melbourne AS/NZS 4399:1996 (promedio de 4 mediciones)

Los resultados anteriores demuestran claramente la sustancial mejora en el factor de protección solar obtenida mediante el uso de compuestos del ejemplo 4 en comparación con el ejemplo 5, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mejorar el factor de protección solar (SPF) de materiales de fibra celulósica y mezclas de los mismos, que comprende poner en contacto dichos materiales con al menos un compuesto de fórmula



5 en donde M es hidrógeno, un átomo de metal alcalino, amonio o un catión formado a partir de una amina;

R₁ y R₁' son idénticos y son -NH-R₃, en donde R₃ es fenilo sustituido por -CO-X-R₅, en donde X es NH y R₅ es 2-hidroxietilo;

R₂ es un grupo de fórmula -O-R₄ en donde R₄ es hidroxialquilo C₁-C₄,

10 y R₂' tiene uno de los significados de R₂.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde en el compuesto de fórmula (1), R₂ y R₂' son idénticos.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde el material de fibra se pone además en contacto con al menos un absorbente de UV.

15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la cantidad del compuesto de fórmula (1) empleado es de 0,001 a 2% en peso, basado en el peso del material de fibra.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde la cantidad del compuesto de fórmula (1) empleado es de 0,005 a 1% en peso, basado en el peso del material de fibra.

6. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde la cantidad del compuesto de fórmula (1) empleado es de 0,01 a 0,5% en peso, basado en el peso del material de fibra.

20 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde los materiales de fibra celulósica empleados tienen una densidad comprendida entre 30 y 200 g/m².

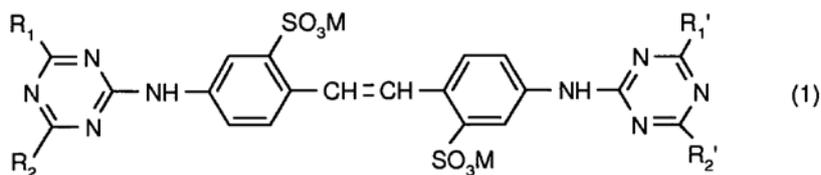
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en donde los materiales de fibra celulósica empleados tienen una densidad comprendida entre 100 y 150 g/m².

25 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde los materiales de fibra celulósica empleados tienen una porosidad comprendida entre 0,1 y 3%.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde los materiales de fibra celulósica empleados tienen una porosidad comprendida entre 0,1 y 1,5%.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material de fibra celulósica empleado es algodón o una mezcla de algodón.

30 12. Un compuesto de fórmula



en donde M es hidrógeno, un átomo de metal alcalino, amonio o un catión formado a partir de una amina;

R_1 y R'_1 son idénticos y son $-NH-R_3$, en donde R_3 es fenilo sustituido por $-CO-X-R_5$, en donde X es NH y R_5 es 2-hidroxietilo;

R_2 es un grupo de fórmula $-O-R_4$ en donde R_4 es hidroxialquilo C_1-C_4 ,

y R'_2 tiene uno de los significados de R_2 .

- 5 13. Un compuesto según la reivindicación 12, en donde R_2 y R'_2 son idénticos.