

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 715**

51 Int. Cl.:

D21H 17/57 (2006.01)

C09K 11/00 (2006.01)

D21H 21/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2003** **E 10179192 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014** **EP 2292837**

54 Título: **Mezclas de ácidos triacínilaminoestilbenodisulfónicos**

30 Prioridad:

05.07.2002 EP 02405565

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.09.2014

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

CUESTA, FABIENNE;
METZGER, GEORGES;
NAEF, ROLAND;
ROHRINGER, PETER y
TRABER, RAINER HANS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 496 715 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).

DESCRIPCIÓN

Mezclas de ácidos triacinilaminoestilbenodisulfónicos

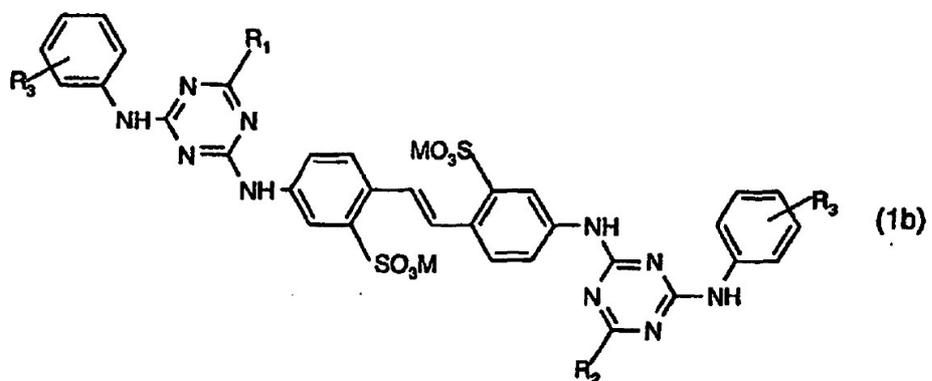
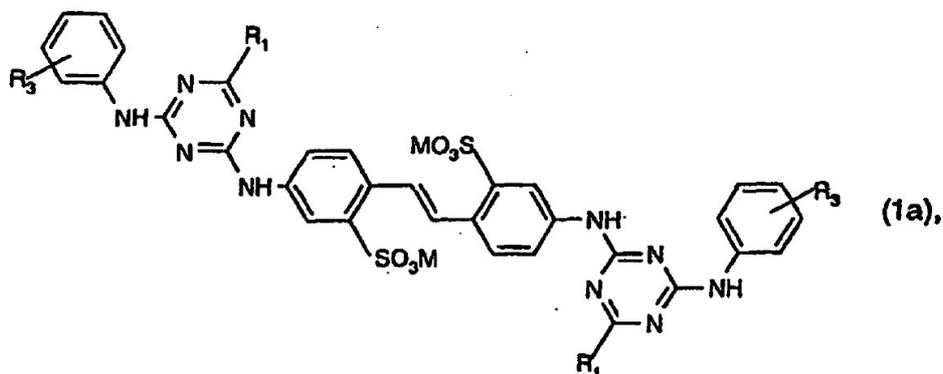
5 La presente invención se refiere a un agente blanqueador fluorescente que comprende una mezcla de dos ácidos triacinilestilbenodisulfónicos simétricamente sustituidos y uno asimétricamente sustituido, a nuevos derivados asimétricamente sustituidos, a un procedimiento para sus preparaciones y al uso de la mezcla para blanquear materiales orgánicos sintéticos o naturales, especialmente papel, y para el blanqueamiento fluorescente y la mejora de factores de protección solar de materiales textiles.

10 Mezclas de ácidos triacinilaminoestilbenodisulfónicos para blanquear papel se han divulgado en el documento US 3.132.106. Sin embargo, tales mezclas se restringen a los ácidos tetrasulfónicos, que son especialmente adecuados para blanquear papel en aplicaciones a pastas papeleras y menos deseables para técnicas de blanqueamiento actuales tales como aplicaciones a revestimientos o prensas de apresto.

El documento WO 02/055646 publicado el 18/07/2002 y que reivindica una prioridad de 10/01/2001 divulga una mezcla (W) que comprende un primer abrillantador óptico (A) y un segundo abrillantador óptico (B).

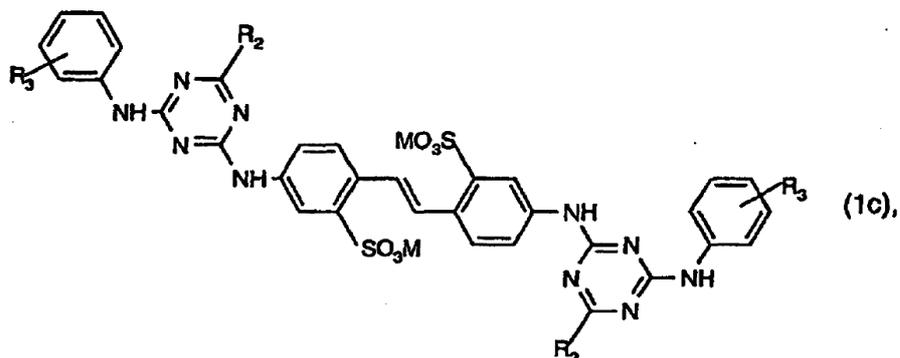
15 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que las mezclas de ácidos triacinilaminoestilbenodisulfónicos son eminentemente adecuadas para el uso, no solo en aplicaciones a pastas papeleras, sino también en aplicaciones a revestimientos y prensas de apresto de papel, donde exhiben grados extremadamente altos de blancura y, además, se pueden formular fácilmente como composiciones líquidas estables.

Según esto, la presente invención se refiere a un agente blanqueador fluorescente, que comprende una mezcla de compuestos de las fórmulas



20

y



en las que

5 R_1 y R_2 son diferentes y cada uno representa $-NH_2$, $-NH$ -alquilo(C_1 - C_4), $-N$ (alquilo C_1 - C_4) $_2$, $-NH$ -hidroxialquilo(C_2 - C_4), $-N$ (hidroxialquilo C_2 - C_4) $_2$, $-N$ (alquil C_1 - C_4)(hidroxialquilo C_2 - C_4), un residuo de morfolino, piperidino o pirrolidino o un aminoácido o un residuo de amida de aminoácido del que se ha retirado un hidrógeno del grupo amino, cada

R_3 , independientemente, representa hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 o alcoxi C_1 - C_4 y

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

en donde el residuo de aminoácido o amida de aminoácido alifático es de la fórmula

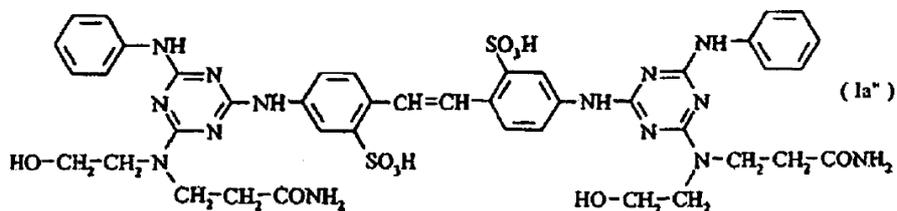
10 $-NR_4-CH(CO_2H)-R_4$ (2) o $-NR_4-CH_2CH_2CONH_2$ (3),

en la que cada

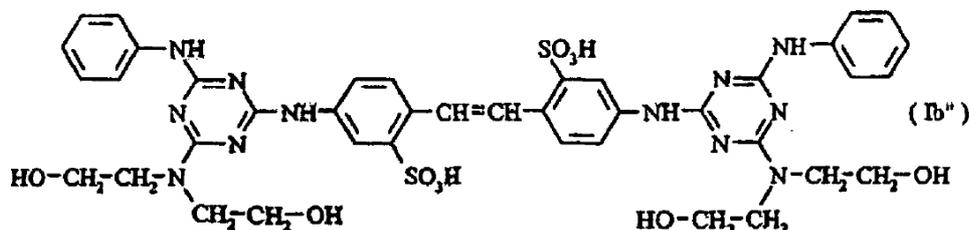
R_4 y R_4' , independientemente, representa hidrógeno o un grupo que tiene la fórmula $-CHR_5R_6$ en la que

15 R_5 y R_6 , independientemente, son hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, tio, metilo, amino, carboxi, sulfo, fenilo, 4-hidroxifenilo, 3,5-diiodo-4-hidroxifenilo, β -indolilo, β -imidazolilo y $NH=C(NH_2)NH-$; en donde los compuestos (1a), (1b) y (1c) están presentes en las relaciones molares de 5-45% del compuesto de fórmula (1a), 15-60% del compuesto de fórmula (1b) y 5-45% del compuesto de fórmula (1c);

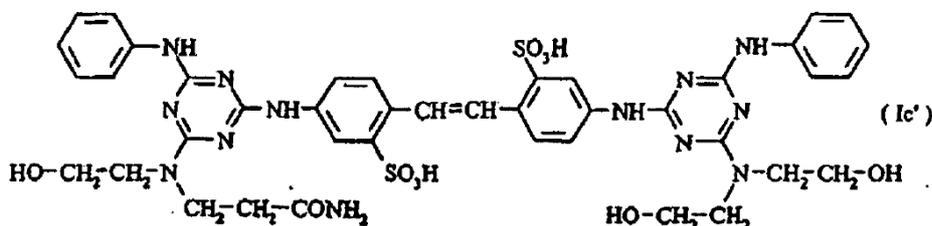
con la condición de que se excluya la siguiente mezcla de compuestos Ia", Ib" y Ic':



20 en la forma de la sal mixta de sodio y trietanolamonio;



en la forma de la sal mixta de sodio y trietanolamonio; y



en la forma de la sal mixta de sodio y trietanolamonio.

- 5 Más preferiblemente, los residuos R_1 y/o R_2 se derivan de glicina, alanina, sarcosina, serina, cisteína, fenilalanina, tirosina (4-hidroxifenilalanina), diiodotirosina, triptófano (β -indolilalanina), histidina (β -imidazolilalanina), ácido α -aminobutírico, metionina, valina (ácido α -aminoisovalérico), norvalina, leucina (ácido α -aminoisocaproico), isoleucina (ácido α -amino- β -metilvalérico), norleucina (ácido α -amino- η -caproico), arginina, ornitina (ácido α,δ -diaminovalérico), lisina (ácido α,ϵ -diaminocaproico), ácido aspártico (ácido aminosuccínico), ácido glutámico (ácido α -aminoglutárico),
 10 treonina, ácido hidroxiglutámico y taurina, así como mezclas e isómeros ópticos de los mismos, o de ácido iminodiacético o de N-(propionamido)-N-(2-hidroxietyl)amina.

- Lo más preferiblemente, sin embargo, R_1 y/o R_2 representan -NH-hidroxiálquilo(C_2 - C_4), -N(hidroxiálquilo C_2 - C_4)₂,
 -N(alquilo C_1 - C_4)(hidroxiálquilo C_2 - C_4), un residuo de morfolino o un residuo derivado de glicina, sarcosina, taurina,
 15 ácido glutámico, ácido aspártico o ácido iminodiacético y, especialmente, R_1 y R_2 representan un residuo de mono-(2-hidroxietyl)amino, di-(2-hidroxietyl)amino, di-(2-hidroxi-propil)amino, N-(2-hidroxietyl)-N-metilamino, ácido aspártico, iminodiacético o morfolino.

- En los compuestos de fórmulas (1a) - (1c), M representa hidrógeno, litio, potasio, sodio, amonio, mono-, di-, tri- o tetra-alquilo(C_1 - C_4)-amonio, mono-, di- o tri-hidroxiálquilo(C_1 - C_4)-amonio o amonio que está di- o tri-sustituido con una
 20 mezcla de grupos alquilo C_1 - C_4 e hidroxiálquilo C_1 - C_4 , es decir $H_2N^+(alquilo\ C_1-C_4)(hidroxiálquilo\ C_1-C_4)$ y $HN^+(alquilo\ C_1-C_4)_m(hidroxiálquilo\ C_1-C_4)_n$, donde n y m representan 1 o 2, pero preferiblemente M representa hidrógeno, potasio o sodio.

- En el aspecto más preferido, la invención se refiere a un agente blanqueador fluorescente que comprende una
 25 mezcla de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) en las que R_1 representa mono-(2-hidroxietyl)amino o di-(2-hidroxietyl)amino, R_2 representa di-(2-hidroxietyl)amino, di-(2-hidroxi-propil)amino, un residuo de ácido aspártico o ácido iminodiacético, en donde R_1 y R_2 son diferentes, R_3 representa hidrógeno y M representa sodio.

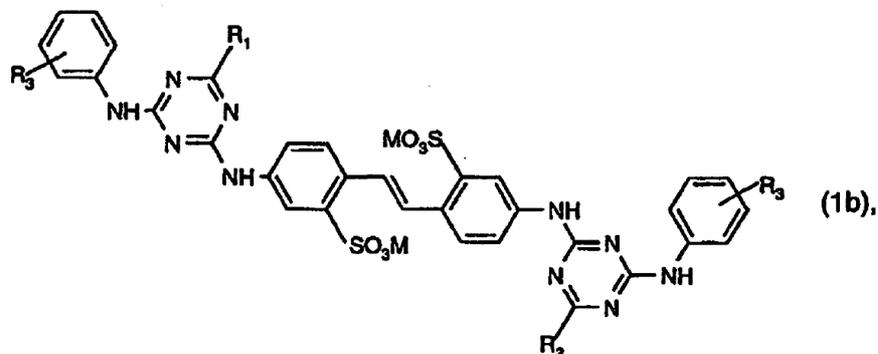
Cuando R_1 , R_2 y/o R_3 contienen radicales alquilo C_1 - C_4 , estos pueden estar ramificados o no ramificados y son, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-butilo; isobutilo o terc-butilo, mientras que el alcoxi C_1 - C_4 es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi o terc-butoxi. El hidroxiálquilo C_1 - C_4 puede ser, por ejemplo, hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo.

- 30 La mezcla de compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) se puede preparar haciendo reaccionar, bajo condiciones de reacción conocidas, cloruro cianúrico, sucesivamente, en cualquier secuencia deseada, con cada uno de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico, anilina o un derivado de la misma, un aminocompuesto R_1H y un aminocompuesto R_2H , o, alternativamente, una mezcla de aminocompuestos R_1H y R_2H , siendo R_1 y R_2 como se definieron previamente. Sin embargo, preferiblemente, se hace reaccionar inicialmente cloruro cianúrico con ácido 4,4'-
 35 diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico, seguido por la reacción con anilina o derivados alquilados o alcoxilados de la misma, finalmente, con una mezcla de los aminocompuestos R_1H y R_2H .

- Dependiendo de las cantidades y las proporciones de las aminas R_1H y R_2H y de si se añaden secuencialmente o simultáneamente como una mezcla, las proporciones de los compuestos (1a), (1b) y (1c) se pueden variar considerablemente. Así, la presente invención se refiere a un agente blanqueador fluorescente que comprende una
 40 mezcla de los compuestos (1a), (1b) y (1c) en la que cada uno de los componentes están presentes en las relaciones molares de 5-45% del compuesto de fórmula (1a), 15-60% del compuesto de fórmula (1b) y 5-45% del compuesto de fórmula (1c). Más preferiblemente, los compuestos (1a), (1b) y (1c) están presentes en las relaciones molares aproximadas de 20-50% del compuesto de fórmula (1a), 25-50% del compuesto de fórmula (1b) y 5-35% del compuesto de fórmula (1c).

- 45 Naturalmente, tales composiciones también se pueden obtener simplemente mediante la mezcladura mecánica de

los componentes individuales en las proporciones deseadas. En este caso, es necesario obtener los componentes individuales como sustancias puras. Mientras que los componentes de fórmulas (1a) y (1c) son compuestos conocidos o se pueden preparar mediante métodos conocidos, los compuestos de fórmula (1b) son nuevos. Por consiguiente, un aspecto adicional de la invención es un compuesto de fórmula

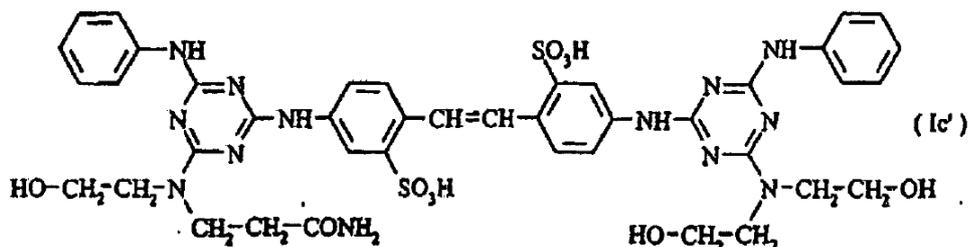


5

en la que

R₁, R₂, R₃ y M son como se definieron previamente,

con la condición de que se excluya el siguiente compuesto 1c':



10 en la forma de la sal mixta de sodio y trietanolamónio.

El compuesto de fórmula (1b) bien se puede obtener mediante la purificación de la mezcla obtenida como se describió anteriormente o bien, por ejemplo, mediante la siguiente secuencia de reacción:

- i) Reacción de cloruro cianúrico con ácido 4-amino-4'-nitroestilbeno-2,2'-disulfónico con cloruro cianúrico;
- ii) reacción del producto intermedio diclorado con anilina o un derivado de anilina;
- 15 iii) reacción del producto intermedio monoclorado con una amina R₁H o R₂H;
- iv) reducción del nitroestilbeno hasta el aminoestilbeno;
- v) reacción con cloruro cianúrico;
- vi) reacción del producto intermedio diclorado con anilina o un derivado de anilina y
- vii) reacción del producto intermedio monoclorado con una amina R₂H o R₁H. Naturalmente, esta secuencia
- 20 de reacción se puede realizar en cualquier orden deseable y práctico.

Un aspecto adicional de la invención es el uso de una composición para blanquear materiales orgánicos sintéticos o naturales, que contiene agua, un agente blanqueador fluorescente que comprende una mezcla de los compuestos (1a), (1b) y (1c) y, opcionalmente, agentes auxiliares.

25 Más específicamente, tales composiciones abrillantadoras contienen agua y, en cada caso basado en el peso de la formulación, de 3 a 25% en peso, preferiblemente de 5 a 15% en peso, de la mezcla de agentes blanqueadores

fluorescentes definida anteriormente y también de 0 a 60%, preferiblemente de 5 a 50% en peso, de agentes auxiliares.

5 Agentes auxiliares adecuados incluyen, por ejemplo, dispersantes aniónicos o no iónicos procedentes de la clase de aductos de óxido de etileno con alcoholes grasos, ácidos grasos superiores o alquifenoles o aductos de etilendiamina/óxido de etileno-óxido de propileno, copolímeros de N-vinilpirrolidona con ácido 3-vinilpropiónico, aditivos de retención de agua, tales como etilenglicol, glicerol o sorbitol, o biocidas.

10 Agentes auxiliares adicionales útiles tanto para la producción de formulaciones líquidas estables como también para mejorar el efecto blanqueador de las mezclas son, por ejemplo, polietilenglicoles. Tales polietilenglicoles pueden tener pesos moleculares medios que varían a lo largo de un amplio intervalo, por ejemplo de aproximadamente 200 a aproximadamente 2.000, siendo especialmente adecuado el intervalo de pesos moleculares de aproximadamente 1.500.

La mayoría de las composiciones que comprenden una mezcla de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) son excelentes agentes blanqueadores fluorescentes para sustratos tales como materiales textiles, para la adición a composiciones detergentes y, especialmente, para el blanqueamiento fluorescente de papel.

15 Cuando se usa para el blanqueamiento fluorescente de papel, la composición, que contiene agua, un agente blanqueador fluorescente que comprende una mezcla de los compuestos (1a), (1b) y (1c) y, opcionalmente, agentes auxiliares, se puede aplicar al sustrato de papel en la masa de pasta papelera, en la forma de una composición de revestimiento de papel, o directamente en la prensa de apresto o la prensa de dosificación.

20 En un aspecto preferido, la presente invención proporciona un método para el blanqueo fluorescente de un sustrato de papel, que comprende poner en contacto la superficie de papel con una composición de revestimiento que comprende un pigmento blanco; una dispersión de aglutinante; opcionalmente un coaglutinante soluble en agua; y suficiente agente blanqueador fluorescente que comprende una mezcla de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) según la presente invención, para asegurar que el papel tratado contenga de 0,01 a 1% en peso, basado en el pigmento blanco, de un agente blanqueador fluorescente.

25 Como el componente de pigmento blanco de la composición de revestimiento de papel usada según el método de la presente invención, se prefieren pigmentos inorgánicos, p. ej., silicatos de aluminio o magnesio, tales como arcilla china y caolín y, además, sulfato de bario, blanco satén, dióxido de titanio, carbonato cálcico (creta) o talco; así como pigmentos orgánicos blancos.

30 Las composiciones de revestimiento de papel usadas según el método de la presente invención pueden contener, como aglutinante, entre otras cosas, dispersiones de plásticos basadas en copolímeros de butadieno/estireno, acrilonitrilo/butadieno/estireno, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico/estireno/acrilonitrilo, etileno/cloruro de vinilo y etileno/acetato de vinilo; u homopolímeros, tales como poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), polietileno y poli(acetato de vinilo) o poliuretanos. Un aglutinante preferido consiste en copolímeros de 35 estireno/acrilato de butilo o estireno/butadieno/ácido acrílico o cauchos de estireno/butadieno. Otros látex de polímero se describen, por ejemplo, en las Memorias Descriptivas de Patente de EE. UU. 3.265.654, 3.657.174, 3.547.899 y 3.240.740.

40 El coloide protector soluble en agua opcional puede ser, p. ej., proteína de soja, caseína, carboximetilcelulosa, almidón natural o modificado, quitosano o un derivado del mismo o, especialmente, poli(alcohol vinílico). El componente de coloide protector de poli(alcohol vinílico) preferido puede tener un amplio intervalo de niveles de saponificación y pesos moleculares; p. ej. un nivel de saponificación que varía de 40 a 100; y un peso molecular que varía de 10.000 a 100.000.

Recetas para composiciones de revestimiento para papel se describen, por ejemplo, en J.P. Casey "Pulp and Paper"; Chemistry and Chemical Technology, 2ª edición, Volumen III, páginas 1684-1649 y en "Pulp and Paper Manufacture", 2ª y 5ª edición, Volumen II, página 497 (McGraw-Hill).

45 Las composiciones de revestimiento de papel usadas según el método de la presente invención preferiblemente contienen de 10 a 70% en peso de un pigmento blanco. El aglutinante se usa preferiblemente en una cantidad que es suficiente para llevar el contenido seco de compuesto polimérico hasta de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 5 a 25% en peso, del pigmento blanco. La cantidad de preparación abrillantadora fluorescente usada según la invención se calcula de modo que el abrillantador fluorescente esté presente preferiblemente en cantidades de 0,01 50 a 1% en peso, más preferiblemente de 0,05 a 1% en peso, y especialmente de 0,05 a 0,6% en peso, basado en el pigmento blanco.

La composición de revestimiento de papel usada en el método según la invención se puede preparar mezclando los componentes en cualquier secuencia deseada a una temperatura de 10 a 100°C, preferiblemente de 20 a 80°C. En

la presente, los componentes también incluyen los agentes auxiliares habituales, que se pueden añadir para regular las propiedades reológicas, tales como viscosidad o capacidad de retención de agua, de las composiciones de revestimiento. Tales agentes auxiliares son, por ejemplo, aglutinantes naturales, tales como almidón, caseína, proteína o gelatina, éteres de celulosa, tales como carboxialquilcelulosa o hidroxialquilcelulosa, ácido alginico, alginatos, poli(óxido de etileno) o éteres alquílicos de poli(óxido de etileno), copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, poli(alcohol vinílico), productos de condensación solubles en agua de formaldehído con urea o melamina, polifosfatos o sales de poli(ácido acrílico).

La composición de revestimiento usada según el método de la presente invención se usa preferiblemente para producir papel impreso o de escritura revestido, o papeles especiales tales como papeles para impresión con chorro de tinta o fotográficos, o cartón.

La composición de revestimiento usada según el método de la invención se puede aplicar al sustrato mediante cualquier procedimiento convencional, por ejemplo una corriente de aire, una cuchilla de revestimiento, un rodillo, una cuchilla rascadora o un cilindro, o en la prensa de apresto, después de lo cual los revestimientos se secan a temperaturas de la superficie del papel en el intervalo de 70 a 200°C, preferiblemente de 90 a 130°C, hasta un contenido de humedad residual de 3-8%, por ejemplo con secadores de infrarrojos y/o secadores de aire caliente. Se pueden conseguir así grados de blancura comparativamente altos incluso a bajas temperaturas de secado.

Mediante el método según la invención, los revestimientos obtenidos se distinguen por una distribución óptima del abrillantador fluorescente en dispersión sobre toda la superficie y por un incremento en el nivel de blancura alcanzado por los mismo, por una alta solidez a la luz y a temperatura elevada (p. ej. estabilidad durante 24 horas a 60-100°C) y excelente solidez al sangrado de agua.

En un segundo aspecto preferido, la presente invención proporciona un método para el blanqueo fluorescente de una superficie de papel que comprende poner en contacto el papel en la prensa de apresto con una solución acuosa que contiene un apresto, opcionalmente un pigmento inorgánico u orgánico y de 0,1 a 20 g/l de un agente blanqueador fluorescente que comprende una mezcla de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) según la presente invención. Preferiblemente, el apresto es almidón, un derivado de almidón o un agente de apresto sintético, especialmente un copolímero soluble en agua.

En un aspecto adicional de la invención, la mezcla de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) proporciona un método para incrementar el valor del FPS (factor de protección solar) o para el blanqueo fluorescente de un material de fibra textil, que comprende tratar el material de fibra textil con de 0,05 a 5,0% en peso, basado en el peso del material de fibra textil, con una o más mezclas de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) de la invención, como se definió previamente.

Las fibras textiles tratadas según el método de la presente invención pueden ser fibras naturales o sintéticas o mezclas de las mismas. Ejemplos de fibras naturales incluyen fibras vegetales tales como algodón, viscosa, rayón o lino, preferiblemente algodón, y fibras animales tales como lana, muaré, cachemira, angora y seda, preferiblemente lana. Las fibras sintéticas incluyen fibras de poliéster, poliamida y poliacrilonitrilo. Fibras textiles preferidas son fibras de algodón, poliamida y lana.

Preferiblemente, las fibras textiles tratadas según el método de la presente invención tienen una densidad de menos de 200 g/m² y no se han teñido previamente en tonos oscuros.

Algunas de las mezclas de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) usadas en el método de la presente invención pueden ser sólo ligeramente solubles en agua y se necesitan que se apliquen en forma dispersada. Con este propósito, se pueden moler con un dispersante apropiado, convenientemente usando bolas de cuarzo y un propulsor, hasta un tamaño de partícula de 1-2 micras.

Como agentes dispersantes para tal mezcla ligeramente soluble de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) se pueden mencionar:

- 45 - ésteres de ácido o sus sales de aductos con óxido de alquileno, p. ej., ésteres de ácido o sus sales de un poliaducto de 4 a 40 moles de óxido de etileno con 1 mol de un fenol, o ésteres de ácido fosfórico del aducto de 6 a 30 moles de óxido de etileno con 1 mol de 4-nonilfenol, 1 mol de dinonilfenol o, especialmente, con 1 mol de compuestos que se han producido mediante la adición de 1 a 3 moles de estirenos a 1 mol de fenol;
- poli(sulfonatos de estireno);
- 50 - taururos de ácido graso;
- mono- o di-sulfonatos de óxido de difenilo alquilado;

- sulfonatos de ésteres de poli(ácido carboxílico);
- productos de adición de 1 a 60, preferiblemente de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno a aminas grasas, amidas grasas, ácidos grasos o alcoholes grasos, que tienen cada uno de 8 a 22 átomos de carbono, o a alcanoles C₃-C₆ de tri- a hexavalentes, habiéndose convertido los productos de adición en un éster de ácido con un ácido dicarboxílico orgánico o con un ácido polibásico inorgánico;
- sulfonatos de lignina y, en particular,
- productos de condensación de formaldehído, p. ej., productos de condensación de sulfonatos de lignina y/o fenol y formaldehído; productos de condensación de formaldehído con ácidos sulfónicos aromáticos, p. ej., productos de condensación de ditoliletersulfonatos y formaldehído; productos de condensación de ácido naftalenosulfónico y/o ácidos naftilaminosulfónicos y formaldehído; productos de condensación de ácidos fenolsulfónicos y/o dihidroxidifenilsulfona sulfonada y fenoles y cresoles con formaldehído y/o urea; o productos de condensación de derivados de ácido disulfónico de óxido de difenilo con formaldehído.

Dependiendo del tipo de mezcla de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c), puede ser beneficioso llevar a cabo el tratamiento en un baño neutro, alcalino o ácido. El método se efectúa habitualmente en el intervalo de temperatura de 20 a 140°C, por ejemplo, en o cerca del punto de ebullición del baño acuoso, p. ej., a aproximadamente 90°C.

También se pueden usar en el método de la presente invención soluciones de la mezcla de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) o sus emulsiones en disolventes orgánicos. Por ejemplo, se pueden usar los llamados métodos de teñido en disolvente (aplicación por impregnación-termofijado) o teñido por agotamiento en máquinas de teñido.

Si el método de la presente invención se combina con un tratamiento textil o un método de acabado, tal tratamiento combinado se puede llevar a cabo ventajosamente usando preparaciones estables apropiadas que contienen la mezcla de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) en una concentración tal que se alcance la mejora del FPS o el grado de blancura deseado.

En ciertos casos, la mezcla de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) se hace completamente eficaz mediante un postratamiento. Esto puede comprender un tratamiento químico tal como tratamiento con un ácido, un tratamiento térmico o un tratamiento térmico/químico combinado.

A menudo, es ventajoso usar la mezcla de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) mezclada con un agente asistente o extendedor tal como sulfato sódico, decahidrato de sulfato sódico, cloruro sódico, carbonato sódico, un fosfato de metal alcalino tal como ortofosfato sódico o potásico, pirofosfato sódico o potásico o tripolifosfato sódico o potásico, o un silicato de metal alcalino tal como silicato sódico.

Además de la mezcla de los compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c), también se puede emplear una pequeña proporción de uno o más adyuvantes en el método de la presente invención. Ejemplos de adyuvantes incluyen emulsionantes, perfumes, agentes de aclarado, enzimas, tintes colorantes, opacificantes, agentes blanqueadores ópticos adicionales, bactericidas, tensioactivos no iónicos, ingredientes para el cuidado de tejidos, agentes antigelificantes tales como nitritos o nitratos, especialmente nitrato sódico, e inhibidores de la corrosión tales como silicato sódico.

La cantidad de cada uno de estos adyuvantes opcionales no debe superar 1%, y preferiblemente varía de 0,01 a 1% en peso sobre la fibra tratada.

El método de la presente invención, además de proporcionar protección a la piel, también incrementa la vida útil de un artículo textil tratado según la presente invención. En particular, se puede mejorar la resistencia al desgarro y/o la solidez a la luz del material de fibra textil tratado.

La presente invención también proporciona un tejido textil producido a partir de una fibra tratada según un método de la presente invención así como una prenda de vestir producida a partir de dicho tejido.

Tales tejidos textiles y prendas de vestir producidos a partir de dichos tejidos tienen típicamente un valor del FPS de 20 y más, mientras que el algodón no tratado, por ejemplo, tiene generalmente un valor del FPS de 2 a 4.

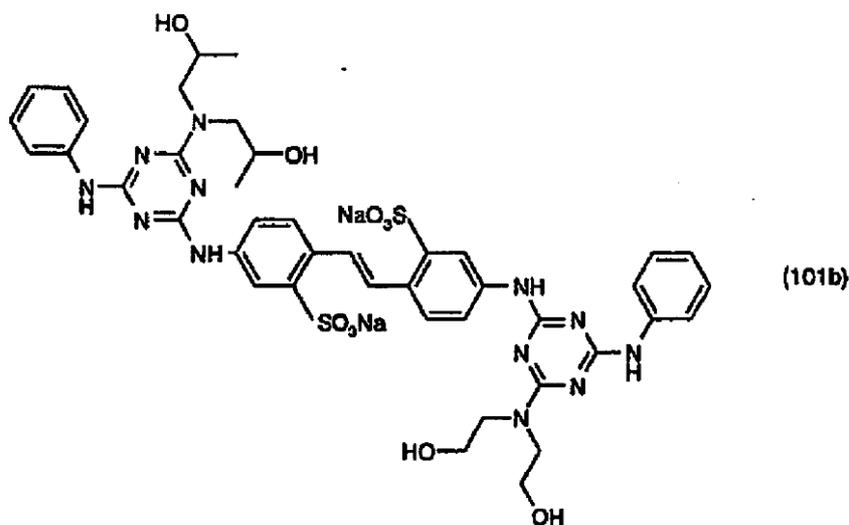
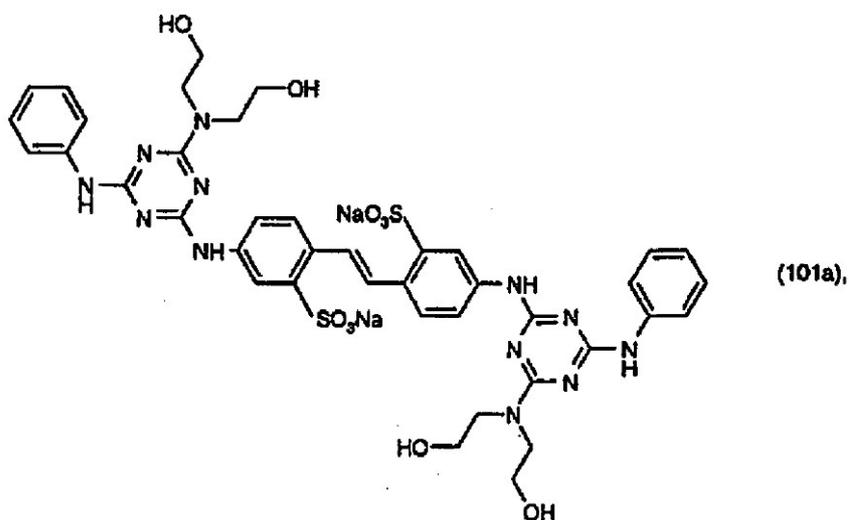
Los agentes blanqueadores fluorescentes de la presente invención son particularmente ventajosos ya que exhiben no solo una capacidad de blanqueamiento extremadamente alta, una excelente sustantividad y propiedades de solidez, sino, además, en muchos casos, solubilidades en agua muy deseables, permitiendo así una preparación fácil de formulaciones líquidas concentradas estables.

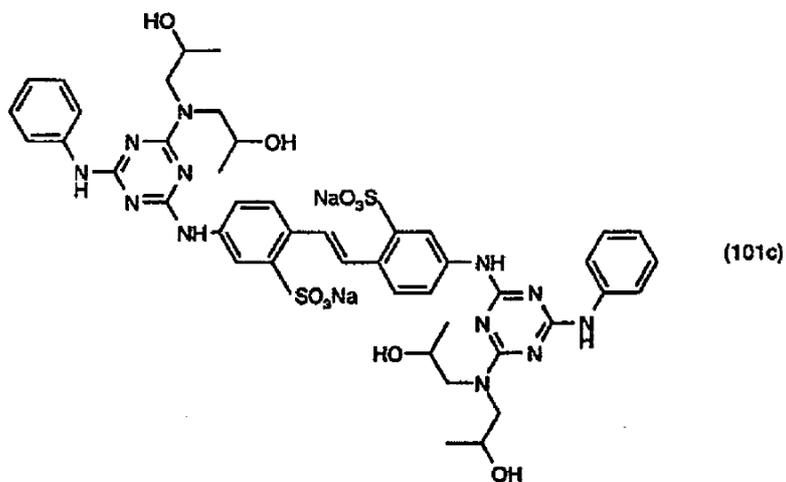
Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar la invención sin que se pretenda que sean de naturaleza restrictiva; las partes y los porcentajes son en peso, a menos que se indique otra cosa.

Ejemplos Preparativos

Ejemplo 1

- 5 Se agitan 11,0 g de sal disódica de ácido 4,4'-bis[(4-anilino-6-cloro-1,3,5-triacin-2-il)amino]estilbeno-2,2'-disulfónico en 120 ml de agua. Se añaden a la suspensión resultante 1,64 g de dietanolamina y 2,07 g de diisopropanolamina. La mezcla se calienta a continuación hasta 95°C y se agita durante 3 horas a esta temperatura, manteniéndose el pH a 8,0-8,5 mediante la adición de un total de 3,0 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 32%. A continuación,
 10 la mezcla se enfría, tiempo durante el cual se separan dos fases. La fase inferior se separa, se diluye con 50 ml de acetona y se acidifica hasta pH 4-5 mediante la adición de ácido clorhídrico acuoso 4N. Los sólidos precipitados se filtran y se lavan con agua. La torta filtrante se agita en agua y el pH se ajusta hasta 10 mediante la adición de solución acuosa de hidróxido sódico 2N, momento en el que resulta una solución transparente. El agua se elimina por evaporación y el residuo se seca bajo vacío a 80°C para dar el agente blanqueador fluorescente (101), que comprende una mezcla que contiene 41% del compuesto (101a), 26% del compuesto (101b) y 24% del compuesto (101c), además de 4,5% de agua y 0,5% de cloruro sódico.





Ejemplo 2

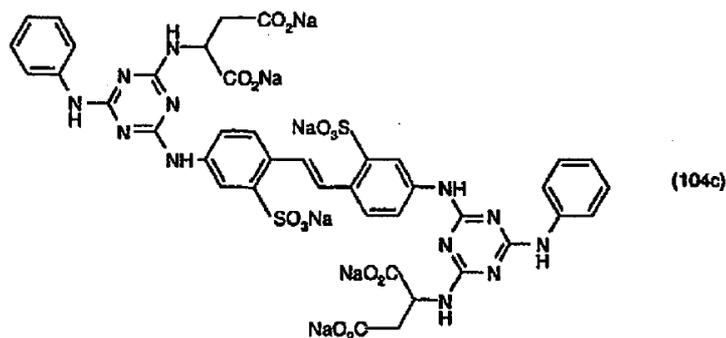
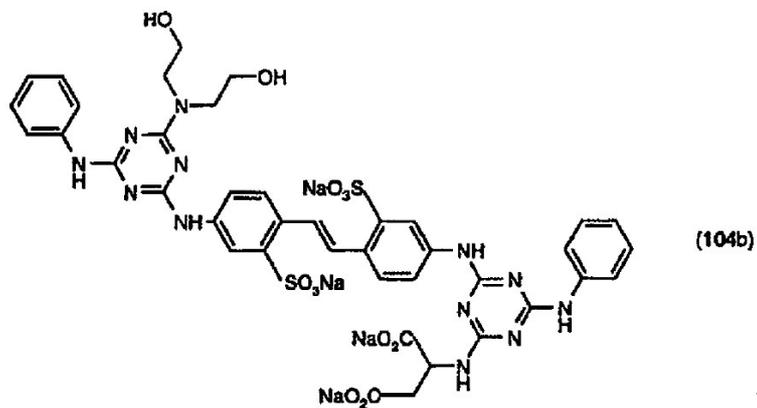
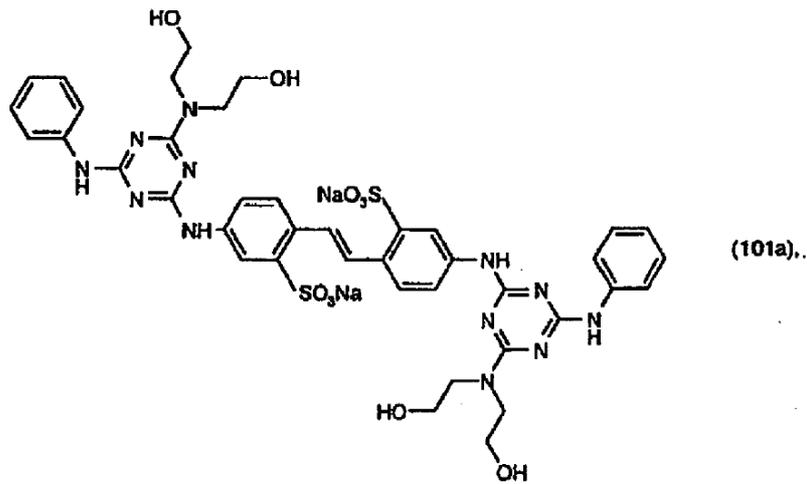
Procediendo como se describe en el Ejemplo 1, pero empleando 1,76 g de dietanolamina y 1,60 g de diisopropanolamina, se obtiene el agente blanqueador fluorescente (102), que comprende una mezcla que contiene
 5 42% de compuesto (101a), 44,5% de compuesto (101b) y 6,5% de compuesto (101c), junto con 2% de agua y 0,07% de cloruro sódico.

Ejemplo 3

Procediendo como se describe en el Ejemplo 2, pero tratando toda la masa de reacción, en lugar de separación de
 10 fases, mediante acidificación con ácido clorhídrico 4N hasta pH 4, adición de 50 ml de acetona, filtración de los sólidos, disolución en agua y solución acuosa de hidróxido sódico al 32%, evaporación del agua y secado del producto a 80°C bajo vacío, se obtiene un agente blanqueador fluorescente (103), que comprende una mezcla que contiene 32,5% de compuesto (101a), 44,5% de compuesto (101b) y 14,5% de compuesto (101c), junto con 3,5% de agua y 0,03% de cloruro sódico.

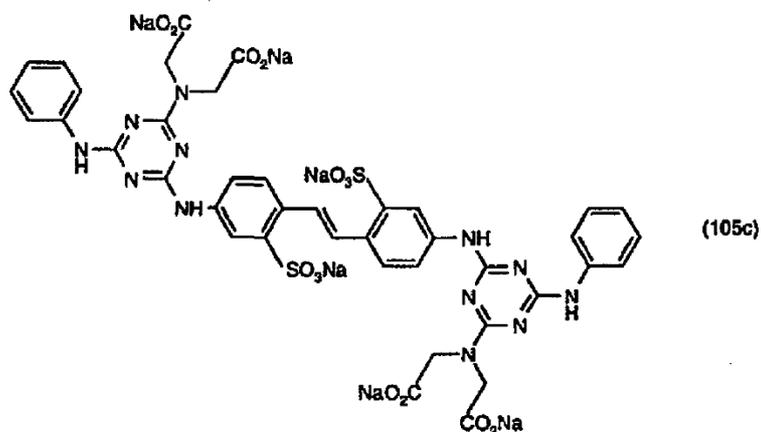
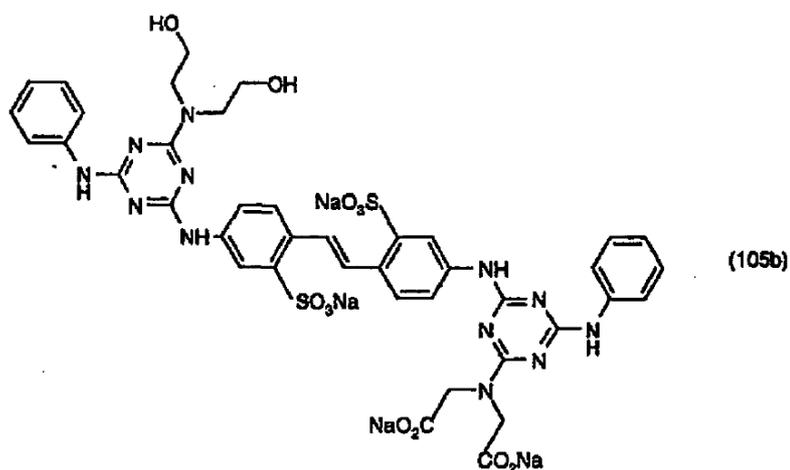
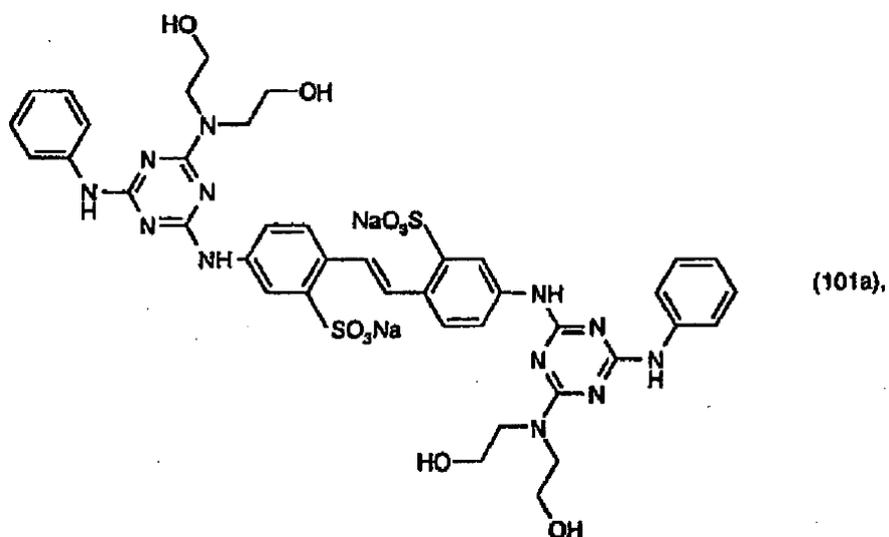
Ejemplo 4

Se suspenden 15,0 g de sal disódica de ácido 4,4'-bis[(4-anilino-6-cloro-1,3,5-triazin-2-il)amino]estilbeno-2,2'-
 disulfónico en 14,0 g de polietilenglicol 300 y 29,6 g de agua. A continuación, se añaden a la suspensión agitada
 2,15 g de ácido aspártico, 1,7 g de dietanolamina y 1,2 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 50%. La mezcla
 20 de reacción se calienta hasta 90°C y la agitación continúa a esta temperatura durante 7 horas, manteniéndose el pH a 8,5-9,3 mediante la adición de solución acuosa de hidróxido sódico al 32%. La mezcla de reacción se enfría y se filtra para dar una formulación líquida que contiene 24,6% del agente blanqueador fluorescente (104), que comprende una mezcla que contiene 39% de compuesto (101a), 22% de compuesto (104b) y 33% de compuesto (104c).



Ejemplo 5

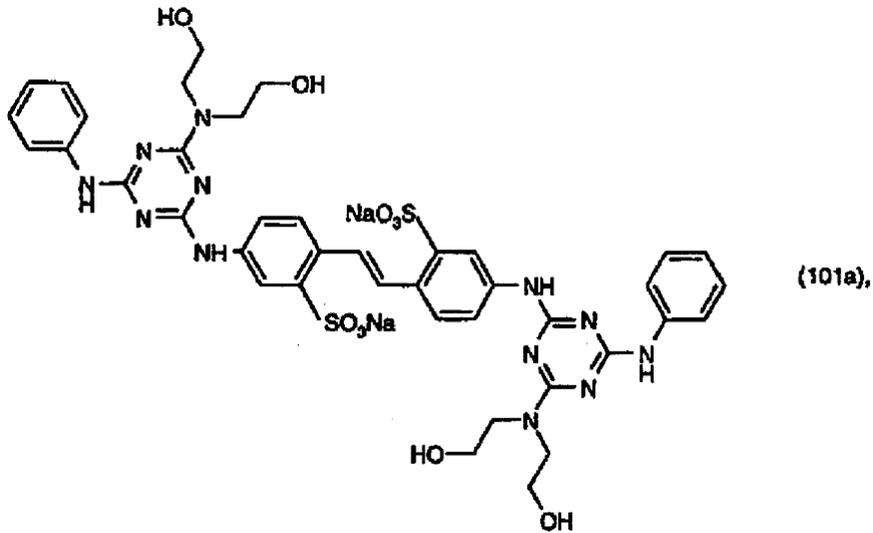
- 5 Se suspenden 30,0 g de sal disódica de ácido 4,4'-bis[(4-anilino-6-cloro-1,3,5-triacin-2-il)amino]estilbeno-2,2'-disulfónico en 28,0 g de polietilenglicol 300 y 58,0 g de agua. A continuación, se añaden a la suspensión agitada 4,26 g de ácido iminodiacético y 3,37 g de dietanolamina. La mezcla de reacción se calienta hasta 95°C y la agitación continúa a esta temperatura durante 7 horas, ajustándose inicialmente el pH hasta 8,5-9,0 mediante la adición de 5,07 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 50% y se mantiene en este valor mediante la adición de 7,8 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 32%. La mezcla de reacción se enfría y se filtra para dar una formulación líquida que contiene 25% del agente blanqueador fluorescente (105), que comprende una mezcla de 28% de compuesto (101a), 44% de compuesto (145b) y 26% de compuesto (105c).
- 10



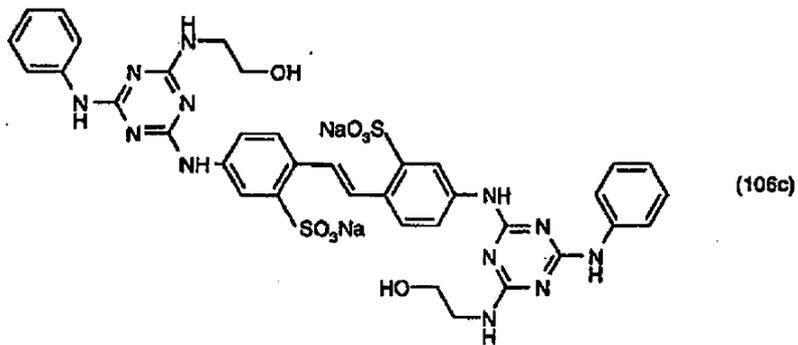
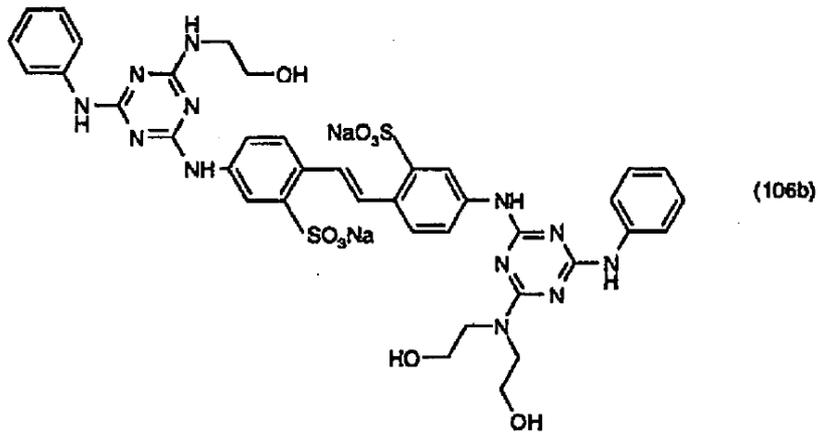
Ejemplo 6

- 5 Se suspenden 16,3 g de sal disódica de ácido 4,4'-bis[(4-anilino-6-cloro-1,3,5-triazin-2-il)amino]estilbeno-2,2'-disulfónico (91,7%), 1,15 g de monoetanolamina y 1,96 g de dietanolamina en 50 ml de agua. La mezcla se calienta hasta 95-100°C y la agitación continúa durante 5 horas a esta temperatura, manteniéndose el pH a entre 8,6 y 8,9 mediante la adición de solución acuosa de hidróxido sódico al 32%. Después de enfriar hasta temperatura ambiente,

la mezcla de reacción se vierte en 500 ml de acetona y el pH se ajusta hasta 2-3 mediante la adición de ácido clorhídrico 6N. La suspensión amarilla se filtra, se lava libre de sal con agua y los sólidos resultantes se secan bajo vacío a 80°C. Se obtienen 14,7 g del agente blanqueador fluorescente (106), que comprende una mezcla que contiene 20% de compuesto (101a), 45% de compuesto (106b) y 35% de compuesto (106c).



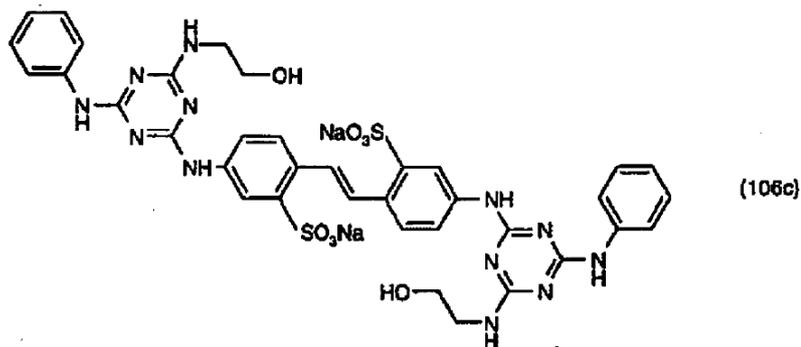
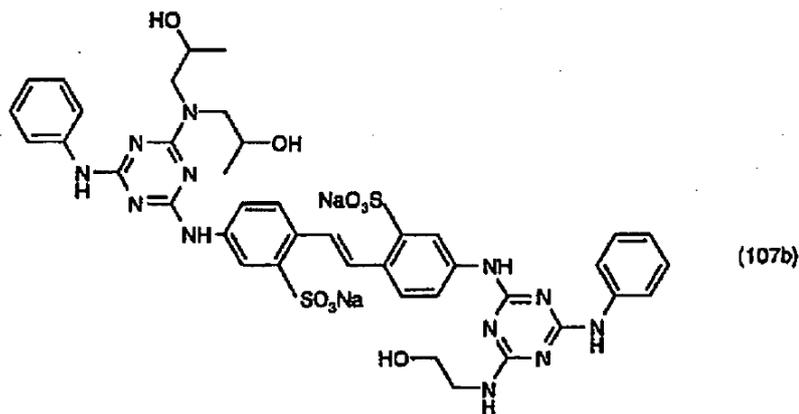
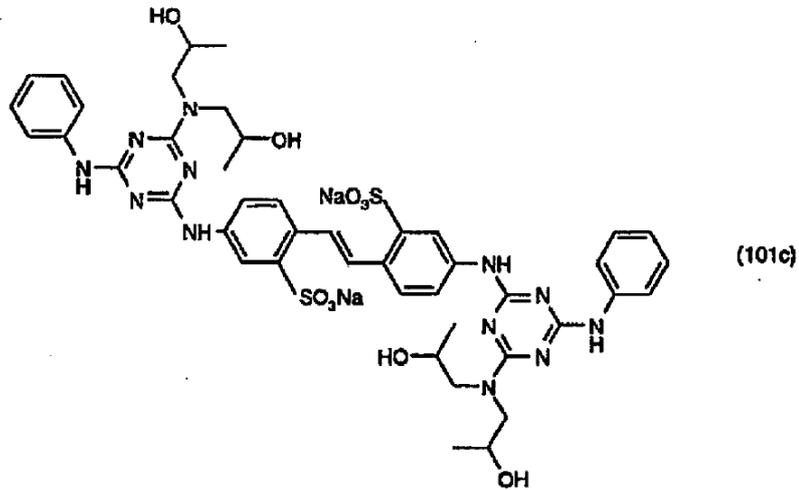
5



Ejemplo 7

10 Procediendo como se describe en el Ejemplo 6, pero reemplazando los 1,96 g de dietanolamina por 2,51 g de di-

isopropanolamina, se obtienen 17,3 g del agente blanqueador fluorescente (107), que comprende una mezcla que contiene 22% de compuesto (101c), 44% de compuesto (107b) y 34% de compuesto (106c).



5

Ejemplo 8 - Síntesis del Compuesto (104b)

Etapa 1.

Se añade una mezcla de 25 g de ácido 4-amino-4'-nitroestilbeno-2,2'-disulfónico al 84,9% a una suspensión agitada de 9,8 g de cloruro cianúrico en 100 g de agua de hielo y 50 ml de acetona. Después de la adición, la agitación se continúa durante 40 minutos a 5°C, manteniéndose el pH a 4,0-4,5 mediante la adición de una cantidad total de aproximadamente 60 ml de solución acuosa de carbonato sódico 1 M. Después de este tiempo, se añaden 4,93 g de anilina y la mezcla se calienta hasta 50°C, manteniéndose el pH a 6,5-7,0 mediante la adición de una cantidad total

10

de 28 ml de solución acuosa de carbonato sódico 1 M. Se añaden a la suspensión resultante 7,25 g de dietanolamina en 30 ml de agua y la temperatura se eleva hasta 95°C, separándose por destilación la acetona y manteniéndose el pH a 7,5-8,0 mediante la adición de una cantidad total de aproximadamente 20 ml de solución acuosa de carbonato sódico 1 M. Después de enfriar, el pH se ajusta hasta 3,0 mediante la adición de solución acuosa de ácido clorhídrico 6N y los sólidos precipitados se filtran y se secan bajo vacío a 80°C para dar ácido 4-[(4-anilino-6-dietanolamino-1,3,5-triacin-2-il)amino]-4'-nitroestilbeno-2,2'-disulfónico.

Etapa 2

Se reducen 0,02 moles de ácido 4-[(4-anilino-6-dietanolamino-1,3,5-triacin-2-il)amino]-4'-nitroestilbeno-2,2'-disulfónico con 0,3 moles de virutas de hierro y 11 g de ácido acético glacial en 400 ml de agua, según el método de Béchamp, para dar ácido 4-[(4-anilino-6-dietanolamino-1,3,5-triacin-2-il)amino]-4'-aminoestilbeno-2,2'-disulfónico.

Etapa 3

Se añade una solución de 13,3 g de ácido 4-[(4-anilino-6-dietanolamino-1,3,5-triacin-2-il)amino]-4'-aminoestilbeno-2,2'-disulfónico al 86% en 160 g de agua de hielo a una suspensión agitada de 3,6 g de cloruro cianúrico en 50 ml de metil-etil-cetona y 50 g de hielo, a lo largo de 30 minutos. La temperatura se eleva hasta 10°C a lo largo de un período de 1 hora, manteniéndose el pH a 6,0-6,5 mediante la adición de una cantidad total de aproximadamente 4 ml de solución acuosa de carbonato sódico 1M. Se añaden a la suspensión resultante 1,7 g de anilina y la temperatura se eleva hasta 30°C. Después de agitar a lo largo de 1 hora, tiempo durante el cual el pH se mantiene a 6,5-7,0 mediante la adición de solución acuosa de carbonato sódico 1M, se añaden 0,33 g más de anilina y la agitación continúa durante 1 hora más a 30°C. A continuación, la mezcla se enfría y se acidifica y el producto se filtra para dar ácido 4-[(4-anilino-6-dietanolamino-1,3,5-triacin-2-il)amino]-4'-[(4-anilino-6-cloro-1,3,5-triacin-2-il)amino]estilbeno-2,2'-disulfónico.

Etapa 4

Se hacen reaccionar 2 g de ácido 4-[(4-anilino-6-dietanolamino-1,3,5-triacin-2-il)amino]-4'-[(4-anilino-6-cloro-1,3,5-triacin-2-il)amino]estilbeno-2,2'-disulfónico con 0,6 g de ácido aspártico en 25 ml de agua a 95°C a lo largo de 4 horas, tiempo durante el cual el pH se mantiene a 8,0-8,5 mediante la adición de un total de 1,1 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 32%. El producto se precipita mediante la adición de una mezcla de etanol e isopropanol a la solución de reacción, se filtra y se seca para dar el compuesto (104b).

Ejemplos de Aplicación

Aplicación a Masa de Pasta Papelera - Ejemplos 9-11

Se añade carga de carbonato cálcico al 10% a una dispersión de fibras que contiene 2 g de una mezcla de 50% de fibras de haya blanqueadas y 50% de fibras de pino blanqueadas de 35° SR (Schopper-Riegler) en agua de 10° de dureza alemana. A continuación, se añade como una solución acuosa 0,2% del agente blanqueador fluorescente apropiado, calculado como 100% de sustancia activa. Después de agitar durante 15 minutos, se añade 0,03% de un agente de retención de poliacrilamida catiónica y se forman hojas de prueba usando el sistema de Rapid-Koethen. Después de secar, se registran la blancura CIE y la fluorescencia ISO de las hojas. Los resultados se resumen en la Tabla 1 posteriormente.

Tabla 1

Ejemplo N°	FWA	Blancura CIE	Fluorescencia ISO
9	(101)	129	19,4
10	(102)	131	20,2
11	(103)	130	20,3

Aplicación de Revestimiento - Ejemplo 12

Se añaden 0,2 partes de poli(alcohol vinílico) y 9 partes de aglutinante de SBR, basado en el peso del pigmento, a un color de revestimiento que tiene un contenido de sólidos de 62% y que consiste en 60% de carbonato cálcico y 40% de arcilla, seguido por 0,2 partes del agente blanqueador fluorescente (103) del Ejemplo 3. Después de agitar

durante 15 minutos para homogeneizar el color del revestimiento, un papel de base libre de agente blanqueador fluorescente se reviste usando una revestidora de cuchilla de laboratorio con una velocidad de revestimiento de 50 m/min. de modo que resulta un peso del revestimiento de 12 g/m². Después de secar, se miden los valores de blancura CIE y fluorescencia ISO.

5 Blancura CIE 95,4

Fluorescencia ISO 7

Solubilidad en Agua

Produciendo soluciones saturadas de los agentes blanqueadores fluorescentes apropiados, se determinan las solubilidades en agua, resumiéndose los valores en la Tabla 2 posterior.

10

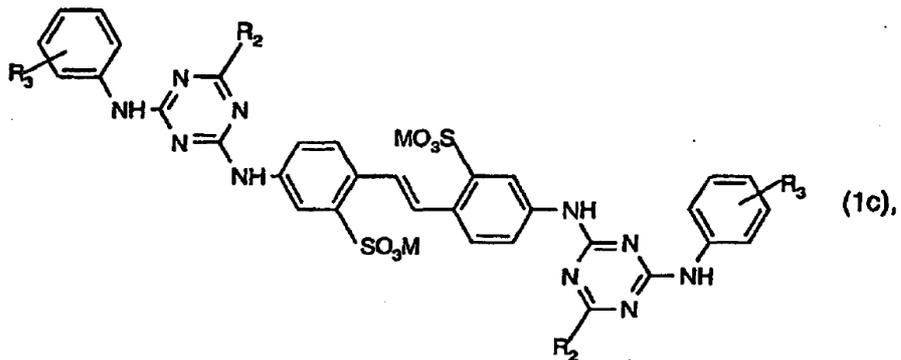
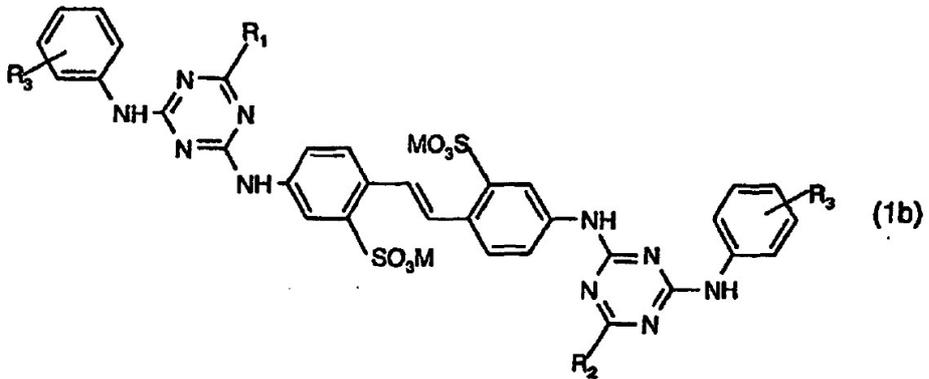
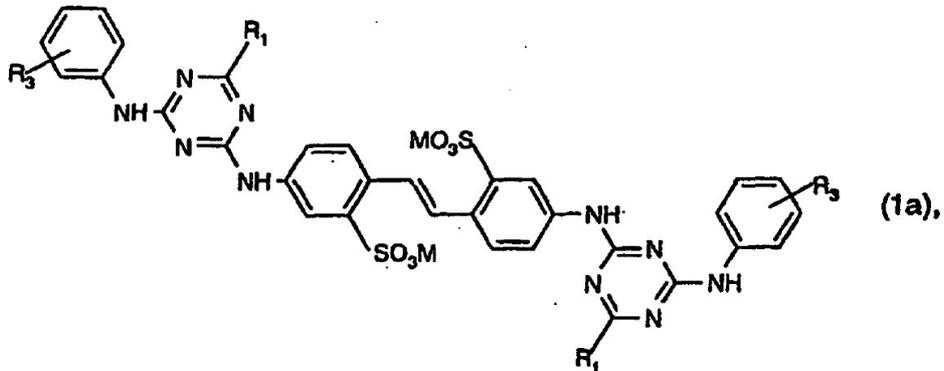
Tabla 2

Agente Blanqueador Fluorescente	Solubilidad en Agua
(101a)	3-3,5%
(101)	9%
(102)	12%
(103)	7%

Los resultados demuestran claramente la solubilidad en agua superior de las mezclas de la invención en comparación con un solo componente.

REIVINDICACIONES

1. Un agente blanqueador fluorescente, que comprende una mezcla de compuestos de las fórmulas



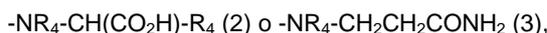
5 en las que

R₁ y R₂ son diferentes y cada uno representa -NH₂, -NH-alquilo(C₁-C₄), -N(alquilo C₁-C₄)₂, -NH-hidroalquilo(C₂-C₄), -N(hidroalquilo C₂-C₄)₂, -N(alquil C₁-C₄)(hidroalquilo C₂-C₄), un residuo de morfolino, piperidino o pirrolidino o un aminoácido o un residuo de amida de aminoácido del que se ha retirado un hidrógeno del grupo amino, cada

10 R₃, independientemente, representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y

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

en donde el residuo de aminoácido o amida de aminoácido alifático es de la fórmula



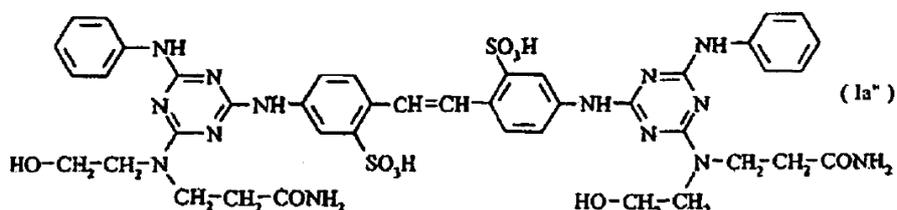
en la que cada

R_4 y R_4' , independientemente, representa hidrógeno o un grupo que tiene la fórmula $-\text{CHR}_5\text{R}_6$ en la que

5 R_5 y R_6 , independientemente, son hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ opcionalmente sustituido con uno o dos sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidroxilo, tio, metililo, amino, carboxi, sulfato, fenilo, 4-hidroxifenilo, 3,5-diyodo-4-hidroxifenilo, β -indolilo, β -imidazolilo y $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{NH}$;

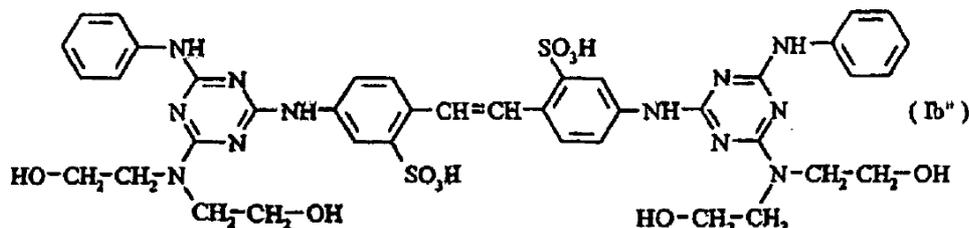
en donde los compuestos (1a), (1b) y (1c) están presentes en las relaciones molares de 5-45% del compuesto de fórmula (1a), 15-60% del compuesto de fórmula (1b) y 5-45% del compuesto de fórmula (1c);

con la condición de que se excluya la siguiente mezcla de compuestos $1a''$, $1b''$ y $1c'$:

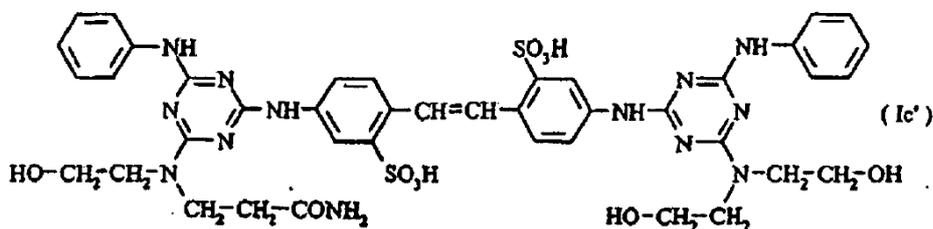


10

en la forma de la sal mixta de sodio y trietanolammonio;



en la forma de la sal mixta de sodio y trietanolammonio; y



15

en la forma de la sal mixta de sodio y trietanolammonio.

2. Una composición según la reivindicación 1, en la que R_3 representa hidrógeno.

3. Una composición según la reivindicación 1, en la que los residuos R_1 y/o R_2 se derivan de glicina, alanina, sarcosina, serina, cisteína, fenilalanina, tirosina (4-hidroxifenilalanina), diyodotirosina, triptófano (β -indolilalanina), histidina (β -imidazolilalanina), ácido α -aminobutírico, metionina, valina (ácido α -aminoisovalérico), norvalina, leucina (ácido α -aminoisocaproico), isoleucina (ácido α -amino- β -metilvalérico), norleucina (ácido α -amino- η -caproico), arginina, ornitina (ácido α,δ -diaminovalérico), lisina (ácido α,ϵ -diaminocaproico), ácido aspártico (ácido aminosuccínico), ácido glutámico (ácido α -aminoglutámico), treonina, ácido hidroxiglutámico y taurina, así como mezclas e isómeros ópticos de los mismos, o de ácido iminodiacético o de N-(propionamido)-N-(2-hidroxietil)amina.

20

4. Una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que

R₁ y R₂ representan -NH-hidroalquilo(C₂-C₄), -N(hidroalquilo C₂-C₄)₂, -N(alquilo C₁-C₄)(hidroalquilo C₂-C₄), un residuo de morfolino o un residuo derivado de glicina, sarcosina, taurina, ácido glutámico, ácido aspártico o ácido iminodiacético.

5. Una composición según la reivindicación 4, en la que

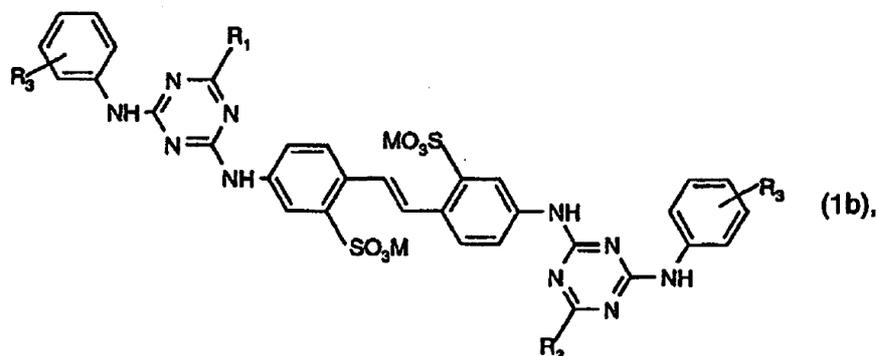
R₁ y R₂ representan un residuo de mono-(2-hidroxietyl)amino, di-(2-hidroxietyl)amino, di-(2-hidroxiethyl)amino, N-(2-hidroxiethyl)-N-metilamino, ácido aspártico, ácido iminodiacético o morfolino.

6. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que

M representa hidrógeno, litio, potasio, sodio, amonio, mono-, di-, tri- o tetra-alquil(C₁-C₄)-amonio, mono-, di- o tri-hidroalquil(C₁-C₄)-amonio o amonio que está di- o tri-sustituido con una mezcla de grupos alquilo C₁-C₄ e hidroalquilo C₁-C₄.

7. Un procedimiento para la preparación de la mezcla de compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) haciendo reaccionar, bajo condiciones de reacción conocidas, cloruro cianúrico, sucesivamente, en cualquier secuencia deseada, con cada uno de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico, anilina o un derivado de anilina, un aminocompuesto R₁H y un aminocompuesto R₂H, o, alternativamente, una mezcla de aminocompuestos R₁H y R₂H, siendo R₁ y R₂ como se definen en la reivindicación 1.

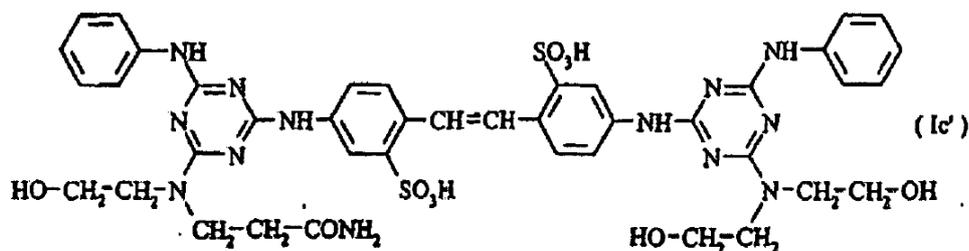
8. Un compuesto de la fórmula



20 en la que

R₁, R₂, R₃ y M son como se definen en la reivindicación 1,

con la condición de que se excluya el siguiente compuesto 1c':



en la forma de la sal mixta de sodio y trietanolamonio.

25 9. Uso de una composición, que contiene agua, un agente blanqueador fluorescente, que comprende una mezcla de los compuestos (1a), (1b) y (1c), según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y, opcionalmente, agentes

auxiliares, para blanquear materiales orgánicos sintéticos o naturales.

10. Uso según la reivindicación 9, como agentes abrillantadores ópticos para papel en aplicaciones a pastas papeleras, prensas de apresto, prensas de dosificación o revestimiento

5 11. Papel, que se puede obtener abrillantándose ópticamente mediante la mezcla de compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

12. Uso según la reivindicación 9, para incrementar el valor del factor de protección solar (FPS) o para el blanqueo fluorescente de materiales de fibra textil.

13. Un tejido textil que se puede obtener a partir de una fibra tratada con la mezcla de compuestos de fórmulas (1a), (1b) y (1c) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.