



193151

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

193151

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEDIOS ACLARADORES",
a favor de la firma suiza, J.R. GEIGY A.G., domiciliada en
Basilea (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

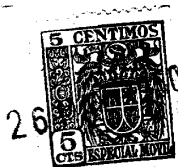
- El presente procedimiento se refiere a la preparación de medios aclaradores ópticos, es decir, de sustancias prácticamente incoloras, hasta de una coloración ligeramente amarilla, las cuales, llevadas en cantidad reducidísima sobre un substrato más o menos blanco, presentan en luz ultravioleta y en la luz natural, estimuladas por la porción ultravioleta de radiación de la misma, una fluorescencia que varía de azul violeta al azul verdoso, produciendo a consecuencia de ello, en el substrato, un efecto de blanqueo óptico. Expresado más exactamente, se trata de un perfeccionamiento en el procedimiento para la preparación de medios aclaradores ópticos a base de ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico, por transformación mediante acilación de los grupos amino en derivados de benzoilo, cuyas radicales benzoilo surten un efecto óptico particularmente favorable, como se expondrá aún más detenida-
- 5.
- 10.
- 15.



193151

mente a continuación.

5. Se sabe, desde hace mucho tiempo, que los acilderiva
dos del ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico, acusan
la propiedad de surtir efecto en luz natural como medios acla
radores ópticos por su fluorescencia azul, compensando el co
lor propio amarillento de substratos, no perfectamente blan
cos, por radiación azul. En el aprovechamiento técnico de esta
propiedad, se ha demostrado pronto que la naturaleza de los
radicales acilo no es indiferente; incluso, que al radical
10. acilo corresponde un papel a diversos respectos decisivo para
la utilidad del producto final. Así, un agente aclarador ópti
co, satisface las exigencias modernas solamente si emite una
luz fluorescente azul de la máxima pureza, es decir, si su
matiz aparece, ni excesivamente rojo ni demasiado verde.
15. Así es que, por ejemplo, el ácido 4,4'-dibenzoilamino-estil
ben-2,2'-disulfónico, en su tiempo propuesto como medio acla
rador óptico para materias textiles, debido a su matiz excesi
vamente rojo, nunca ha llegado a obtener importancia práctica.
Por otra parte, se distinguen los derivados benzoilados, con
20. forme al invento, del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disul
fónico, por una luz fluorescente de un azul mucho más puro.
- Otro requerimiento más para medios de blanqueo ópti
cos modernos, es una elevada intensidad de fluorescencia de la
materia activa, por una parte, por razones meramente económi
25. cas, pero, por la otra, asimismo, a causa del color propio
ligeramente amarillento del ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-
-disulfónico técnico y de sus benzoilderivados, el cual puede
producir, en concentración elevada en un substrato blanco,
una influencia perjudicial en el efecto de aclaración óptico.
30. También, por esta razón, se procuran emplear compuestos fluo



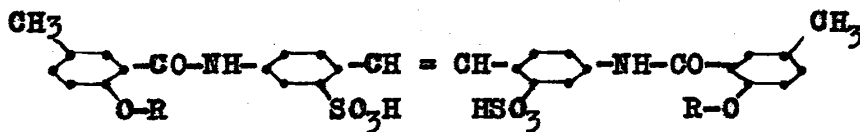
193151

- rescentes de la máxima intensidad posible, que producen, ya en concentraciones mínimas en el sustrato, un enérgico aclaramiento. Ahora bien, mientras que la intensidad de fluorescencia del ácido 4,4'-dibenzoilamino-estilben-2,2'-disulfónico resulta reducidísima, algunos derivados, convenientemente substituídos en el anillo bencénico del grupo benzoilo, superan el cuerpo fundamental por un múltiplo. Así, por ejemplo, constituye el ácido 4,4'-(4"-aminobenzoil-amino)-estilben-2,2'-disulfónico un medio aclarador óptico de marcada fluorescencia, presentando, por otra parte, la desventaja de una solidez a la luz muy reducida. Una buena solidez a la luz de la sustancia activa, ya resulta indispensable por la razón de que, de lo contrario, debido a la reducidísima concentración de la materia en la superficie de un sustrato aclarado, el efecto óptico va desapareciendo en la luz natural demasiado rápidamente, quedando remanente sólo el color propio amarillento de los productos de descomposición, lo cual, en lugar de un aclaramiento, conduce a un amarillamiento intensificado. Los derivados benzoilados conforme al invento del ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico, no solo presentan frente a los compuestos que han llegado a conocerse hasta el presente, aptos para la comparación, una intensidad de fluorescencia aún aumentable, sino también una bastante buena solidez a la acción de la luz. Otra ventaja más de los derivados de benzoilo según el invento, es la circunstancia de que se derivan de materiales de partida económicos y de técnicamente fácil acceso.
5.
10.
15.
20.
25.
30.

En los derivados de dibenzoilo substituídos conforme al invento en el anillo bencénico del grupo benzoilo, de los ácidos 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónicos de la fórmula general



193151



5. en la cual R significa un radical alquilo inferior, sustituido o no, mientras que el grupo metilo puede ocupar cualquier posición de las que quedan libres en el anillo bencénico del radical benzoilo, si bien al efecto pueden presentarse, según la posición de este grupo, diferencias típicas en las propiedades de las sustancias, como se expone aún más detalladamente a continuación.
- 10.

Como grupos alquilo inferiores R, entran en consideración los que contienen de 1 hasta 4 átomos de carbono, por ejemplo, los grupos metilo, -etilo, -n-propilo, -iso-propilo, -iso-butilo; además, también grupos alquilo no saturados, como por ejemplo, el grupo metililo, como radicales alquilo inferiores sustituidos tales que contienen grupos hidróxilo, -alcoxi inferiores, o halógeno, por ejemplo, grupos oxetilo, -metoxietilo, -etoxietilo, -2,3-dioxi-n-propilo, o beta-cloroetilo. El carácter de estos substituyentes tiene una influencia no muy grande en la fluorescencia de los compuestos, si bien puede, eventualmente, influir favorablemente en la hidrosolubilidad de las sales alcalinas de los derivados de dibenzoilo conformes al invento. Así es que los derivados oxialquilo se distinguen por su solubilidad en agua, particularmente buena.

15.

20.

25.

La posición del grupo metilo en el anillo bencénico del grupo benzoilo, en los benzoilderivados según el invento, de los ácidos 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónicos, puede ser potestativa, a cuyo efecto, no obstante, se presentan marcadas diferencias en la intensidad de fluorescencia de los iso

30.



193151

- meros individuales. Así acusan, comparativamente, los 2-alcoxi-3-metil-benzoilderivados conformes al invento, una buena intensidad de fluorescencia; en cambio, los correspondientes 2-alcoxi-5-metil-benzoilderivados ya una marcadamente mejorada intensidad de fluorescencia, mientras que los correspondientes 2-alcoxi-4-metil-benzoilderivados superan ambos tipos antes indicados aún esencialmente a este respecto, razón por la cual constituyen la clase más valiosa de los medios aclaradores ópticos según el invento. Por otra parte, han de preferirse como grupo alquilo R, el grupo etilo y el grupo oxetilo, puesto que fomentan igualmente la intensidad de fluorescencia.

- Se obtienen los benzoilderivados, substituidos según el invento, del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico a base del cuerpo básico, por tratamiento con derivados acilantes, es decir, aptos para la acilación de los ácidos creosotínicos o, respectivamente, de sus derivados acilados o alquilizados en el grupo hidróxilo, hasta la desaparición de los grupos amino primarios, después de lo cual se transforma, eventualmente, los grupos aciloxi por saponificación bajo condiciones suaves, por ejemplo, en medio acuoso, con álcalis en grupos hidroxilo, alquilizando seguidamente éstos. Este método ofrece ventajas, particularmente en los casos en que el grupo alquilo del radical alcoxi ha de tener aún substituyentes que serían alterados de un modo indeseable durante la preparación del halogenuro a base del ácido carboxílico, por los medios apropiados a este efecto, como, por ejemplo, el grupo hidróxilo en el grupo oxalquilo por el cloruro de tionilo. La transformación por benzoilación en los derivados según el invento es llevada a cabo, convenientemente, con



193151

- una solución acuosa de las sales alcalinas del ácido 4,4'-
-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, de manera que se suspende
en la misma los halogenuros de benzoilo substituidos según
el invento, haciéndolos reaccionar a temperatura baja, or
dinaria, o ligeramente elevada. Se trabaja más ventajosamente
en fase heterogénea, mezclando enérgicamente la solución
de los halogenuros de benzoilo, substituidos según el inven
to, en un líquido orgánico inerte, no miscible con agua, por
ejemplo, una solución en benzol, toluol, clorobenzol, o nitro
benzol, con la solución acuosa de las sales alcalinas del áci
do 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico. Pero, por otra par
te, se puede asimismo adicionar disolventes orgánicos, misci
bles con agua, por ejemplo, cetonas inferiores, tales como
acetona, que sirven de intermediarios de disolución para los
halogenuros de benzoilo, eventualmente sólidos. En este pro
cedimiento resulta recomendable la presencia de agentes de
amortiguación de ácido mineral, como acetato sódico, o de
agentes fijadores de ácidos, como carbonato sódico, carbona
to cálcico, carbonato magnésico, u óxido magnésico.
- Ahora bien, en tiempo recentísimo ha llegado a cono
cerse un procedimiento que describe la preparación de ácido
4,4'-di-(2"-alcoxi-benzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónico,
y que señala las valiosas propiedades de estos compuestos como
productos de blanqueo ópticos. Se subraya en aquel procedimien
to, que solamente aquellas combinaciones constituyen valiosos
productos de blanqueo, que presentan la exacta constitución
antes indicada, a cuyo efecto sólo el radical alquilo del
grupo alcoxi soporta una leve variación, pudiendo ser un radi
cal hidrocarburo alifático de 1 a 4 átomos de carbono. Ahora
bien, contrariamente a éllo, dada esta afirmación y el hecho,



193151

de suyo conocido, que reducidísimas modificaciones en la sustitución del anillo bencénico del grupo benzoilo están acompañadas por marcadas modificaciones de las propiedades ópticas, se ha hecho la observación sorprendente que también

5. ácidos 4,4'-di-(2"-alcoxi-benzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónicos, metilsubstituidos conforme al invento, constituyen compuestos de fluorescencia azul y bien utilizables como medios aclaradores ópticos, lo cual significa -dada la fácil accesibilidad y baratura de estos compuestos- un valioso
10. enriquecimiento de la técnica, y que, además, los ácidos 4,4'-di-(4"-metil-2"-alcoxibenzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónicos particularmente valiosos, superan a las combinaciones conocidas aún esencialmente en la intensidad de fluorescencia, de manera que con los mismos pueden lograrse efectos aclaradores que no se pueden alcanzar con concentraciones más elevadas de los compuestos conocidos, debido a que se va manifestando color propio visible y molesto.
- 15.

- Los ácidos 4,4'-di-(metil-2"-alcoxi-benzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónicos según el invento o, respectivamente, sus sales alcalinas, representan en substancia, compuestos de una más o menos ligera coloración amarillenta, que se convierten por buena disolución en el agua en soluciones prácticamente incoloras y que producen ya en reducidísimas cantidades sobre substratos más o menos blancos, un fuerte efecto
20. aclarador óptico. A consecuencia de su substantividad, resultan apropiados, particularmente, para el aclarado óptico de fibras celulósicas, pudiendo servir, asimismo, como adiciones a productos para el tratamiento de materias textiles, por ejemplo, como adiciones a jabones, productos para la limpieza, baños de lavado y escurrido.
- 25.
- 30.



1 93151

Los siguientes ejemplos ilustran el invento, sin limitarlo. Por partes son entendidas, partes en peso, entendiéndose las temperaturas como centígrados. Las partes en peso tienen con respecto a las partes en volumen, la relación del kilogramo al litro.

5.

EJEMPLO 1

37 partes de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, 10,6 partes de sosa calc., y 30 partes de acetato sódico crist. son disueltas en 1.000 partes de agua y mezcladas

10.

a 0-10°, bajo buena agitación, con una solución de 42,5 partes de cloruro de 2-acetoxi-4-metilbenzoilo en 150 partes en volumen de benzol. Después de una agitación ulterior a 0-10° durante 10 horas, se hace afluir la suficiente solución de

15.

sosa al 15 por ciento, hasta que la mezcla acusa reacción alcalina-brillante, se calienta a 80-90°, y se mantiene a esta temperatura por adición de solución de sosa al 15 por ciento, a reacción alcalina, a la fenolftaleína, hasta que todos los grupos acetoxi resultan saponificados, lo cual se puede conocer por una reacción alcalina permanente. El benzol es separado por destilación en el refrigerante descendente, y el producto reaccional es precipitado mediante 60 partes de sal común. De este modo se obtiene la sal disódica del ácido 4,4'-di-(2"-oxi-4"-metilbenzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónico, que una vez secada representa un polvo amarillento, hidrosoluble.

20.

68,2 partes de este derivado del estilbenc, son disueltas en 1.400 partes de agua y 8 partes de NaOH al 100 por ciento, y metiladas a 50-60° bajo agitación con 25,2 partes de sulfato de dimetilo. El producto reaccional se segrega de la solución como masa bien filtrable, representando después de

25.

30.



1 93151

- secado un polvo solo ligeramente amarillento. La sal disódica del ácido 4,4'-(2"-metoxi-4"-metilbenzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónico, así obtenida, resulta bastante bien soluble en agua; al enfriarse una solución acuosa, saturada en caliente, se va segregando el nuevo compuesto como masa gelatinosa, de una fluorescencia que varía de un azul intenso al violeta azulado. La nueva composición presenta una muy marcada afinidad para la fibra celulósica. Una solución acuosa de este nuevo derivado del estilbeno se presta, ya en concentraciones de un 0,0001 por ciento, excelentemente para aclarar ropa blanca.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2

- 37 partes de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico son disueltas bajo adición de 10,6 partes de sosa cálc. en 1.000 partes de agua y amasadas a 0-10° con una solución de 36,9 partes de cloruro de 2-metoxi-4-metil-benzoilo en 150 partes en volumen de benzol, en cuya operación se fija el ácido clorhídrico que queda en libertad, por adición de sosa. De este modo se obtiene el mismo producto que en el ejemplo 1.
- .15.
- 20.

EJEMPLO 3.

- Si se substituye en el ejemplo 1 las 25,2 partes de sulfato de dimetilo por 30,8 partes de sulfato de dietilo, entonces resulta la sal disódica del ácido 4,4'-di-(2"-etoxi-4"-metilbenzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónico, un polvo de coloración ligeramente amarillenta de propiedades similares que el producto obtenido con arreglo al ejemplo 1 o 2. Como producto aclarador resulta este compuesto incluso aún más eficaz que el metoxiderivado obtenible según el ejemplo 1.
- 25.



1 93 151

EJEMPLO 4

- 34.1 partes de la sal disódica del ácido 4,4'-di-(2"-
-oxi-4"-metilbenzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónico obteni-
ble según el ejemplo 1, son disueltas en 700 partes de agua y
4 partes de NaOH al 100 por ciento y agitadas a 60-70° con
5. 8,05 partes de etilenclorhidrina. El producto reaccional se
segrega como masa casi incolora de la solución reaccional, for
mando después de secado un polvo ligeramente amarillento,
bien hidrosoluble. Este derivado, la sal disódica del ácido
4,4'-di-(2"-beta-oxietoxi-4"-metilbenzoilamino)-estilben-2,2'-
10. -disulfónico, resulta mejor soluble en agua que los productos
obtenibles con arreglo a Ejemplo 1 y 3, presentando, sin em-
bargo, bastante afinidad para la fibra celulésica, estando
gracias a sus propiedades de intensa fluorescencia eminentemen
te apropiado para aclarar fibras celulésicas de toda clase.
15. Si se substituye en este ejemplo la etilenclorhidrina
por 9,45 partes de propilenclorhidrina, entonces se obtiene un
producto de propiedades del todo similares.

EJEMPLO 5

20. 37 partes de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfó
nico son disueltas bajo adición de 10,6 partes de sosa cálc.
en 1.000 partes de agua y mezcladas a 0-10° con una solución
de 45,3 partes de cloruro de 2-isobutoxi-4-metil-benzoilo en
150 partes de acetona, bajo buena agitación, neutralizándose
simultáneamente el ácido clorhídrico que se va poniendo en
25. libertad, con solución de sosa al 15 por ciento. Después de
la transformación se separa la acetona por destilación y se
aisla la sal disódica del ácido 4,4'di(2"-isobutoxi-4"-metil
benzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónica obtenida, por absor-
ción.
30. El producto representa, después del secado, un polvo



193151

amarillento, que resulta soluble en agua caliente, presentando como medio aclarador propiedades similares que el compuesto descrito en el ejemplo 3.

5. Se llega a obtener productos enteramente similares, si se transforman, en lugar del cloruro de 2-isobutoxi-4-metilbenzoilo, 42,1 partes de cloruro de 2-aliloxi-4-metilbenzoilo o 44,7 partes de cloruro de 2-metalil-oxi-4-metilbenzoilo del mismo modo.

EJEMPLO 6

10. 68,2 partes de la sal disódica del ácido 4,4'-di-(2"-oxi-3"-metilbenzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónico son disueltas en 1.400 partes de agua y etiladas a 50-60° con 3078 partes de sulfato de dietilo y 8 partes de NaOH al 100 por ciento. El producto de etilación se va segregando como precipitación ligeramente amarillenta. Después del secado es obtenida la sal disódica del ácido 4,4'-di-(2"-etoxi-3"-metilbenzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónico como polvo ligeramente amarillento. El producto presenta afinidad para la fibra celulésica, prestándose gracias a su fluorescencia azul para aclarar ropa blanca. No obstante resulta, con este estilben derivado, la eficacia como agente aclarador, más débil que con los productos aclaradores obtenibles según los ejemplos 1 o 3.

EJEMPLO 7

25. Si se substituye en el ejemplo 6 la sal disódica del ácido 4,4'-di-(2"-oxi-3"-metilbenzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónico por 68,2 partes de la sal disódica del ácido 4,4'-di-(2"-oxi-5"-metilbenzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónico, entonces se obtiene la sal disódica del ácido 4,4'-di-(2"-etoxi-5"-metilbenzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónico.
- 30.



1 93151

entonces se obtiene la sal disódica del ácido 4,4'-di-(2^a-
-etoxi-5^a-metilbenzoilamino)-estilben-2,2'-disulfónico. Es
te producto presenta propiedades similares que el derivado
obtenible conforme al ejemplo 6, siendo igualmente menos efi
5. ciente como medio aclarador que los compuestos descritos en
los ejemplos 1 - 3.

EJEMPLO 8.

10. 1 parte de ropa blanca es lavada y enjuagada del modo
usual, a 90-100°, en 10 partes de un baño de lavado que con
tiene por litro 3 g. de jabón de piedra, 2 g. de sosa y 0,001g
del medio aclarador, obtenible según el ejemplo 1 o 2, y se
cada. Se obtiene ropa blanca de un blanco deslumbrador, que
no presenta ningún matiz rojizo desagradable.

EJEMPLO 9.

15. Tela blanca de algodón es teñida con un 0,02 por cien
to del estilbenderivado obtenible con arreglo al Ejemplo 3,
en presencia de un 5 por ciento de sal Glauber durante 15 mi
nutos a 40° en baño tintóreo 1:50. Después del lavado y se
cado la tela tratada presenta un aspecto mucho más blanco
20. que antes del tratamiento.

25. La invención, dentro de su esencialidad, podrá ser
llevada a la práctica en otras variantes de ejecución que di
fieran de las citadas a título de ejemplo, empleando los me
dios más adecuados a cada caso: por quedar todo élle compren
dido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



1 93 151

N O T A

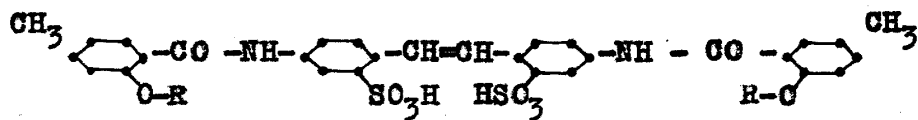
Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente suiza nº 45.276, depositada en Suiza el día 27 de mayo de 1949, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5.

1ª.- Procedimiento para la preparación de medios aclaradores, caracterizado porque se hace reaccionar con ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico, derivados acilantes de ácidos cresotínicos o, respectivamente, de ácidos cresotínicos, acilados o alquilizados en el grupo hidroxilo, transformando eventualmente por saponificación, grupos aciloxi existentes en el radical benzoilo en grupos hidroxilo, alquilizando éstos seguidamente, de modo que se van formando compuestos de la fórmula general

10.

15.



en la cual R significa un grupo alquilo inferior substituido, o no substituido.

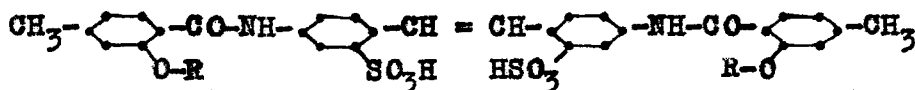
20.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque se emplea, como derivados acilantes de ácidos cresotínicos, los halogenuros de 4-metil-2-alcoxi-, o respectivamente, de 4-metil-2-aciloxi-benzoilo, convirtiendo eventualmente los grupos aciloxi por saponificación en grupos hidróxilo, alquilizando éstos seguidamente, de manera que se originan compuestos de la fórmula general

25.



1 93151



en la cual R significa un grupo alquilo inferior substituido, o n6.

- 5. 3^a.- Procedimiento según las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se emplea, como derivados acilantes de ácidos cresotínicos, halogenuros de 4-metil-2-etoxi-, o, respectivamente, de 4-metil-2-aciloxi-benzoilo, transformando eventualmente los grupos aciloxi por saponificación en grupos hidroxilo y utilizando éstos acto seguido.
- 10. 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriormente citadas, caracterizado porque se emplea como derivando acilante de un ácido cresotínico, un halogenuro de 4-metil-2-aciloxi-benzoilo, convirtiendo los grupos aciloxi por saponificación en grupos hidróxilo y oxietilizando éste seguidamente.
- 15. 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones citadas, caracterizado por comprender los productos aclaradores ópticos obtenidos según las reivindicaciones 1^a a 4^a.
- 20. 6^a.- Procedimiento según las precitadas reivindicaciones, caracterizado por comprender los productos para el tratamiento de materias textiles que poseen un contenido en productos aclaradores ópticos, obtenibles según las reivindicaciones 1^a 2 4^a.
- 25. 7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea como productos aclaradores ópticos, los compuestos obtenibles según las reivindicaciones 1^a a 4^a.
- 30. 8^a.- Substratos aclarados, caracterizados por un contenido de productos aclaradores, ópticos, obtenibles según



193151

las reivindicaciones 1ª a 4ª.

9ª.- Procedimiento para la preparación de medios aclaradores.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de quince hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 26 de mayo de 1950.

J. R. GEIGY.- A.G.

p.a.

JAIME ISERN MIRALLES
P. P.