

220993



220993

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEDIOS ACLARADORES OPTICOS", a favor de J.R. GEIGY A.G., de nacionalidad suiza, residente en BASILEA, (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La presente invención se refiere a medios aclaradores ópticos, es decir a compuestos que, en reducida cantidad sobre soportes más o menos blancos, producen, por su fluorescencia azulvioleta, azul hasta azul verdosa, un aclarado óptico en la luz natural. Se refiere particularmente a derivados de ácidos 4,4'-diaminoestilben-2-monosulfónicos que presentan propiedades nuevas y ventajosas, a procedimientos para su preparación, y a su empleo para el aclarado de soportes más o menos blancos, así como al material aclarado con ayuda de los mismos.
- 5.
- 10.

220993



- Es sabido que el ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico representa un material de partida valioso para la preparación de medios aclaradores de efecto óptico, usuales en la técnica. Productos de esta naturaleza son obtenidos por
5. ejemplo por introducción de radicales aroílo, fenilcarbamilo, o 1,3,5-triazinilo en los grupos amino de esta substancia original, a cuyo efecto se puede influir en la hidrosolubilidad, la substantividad, la intensidad de fluorescencia, y el color de la luz de fluorescencia, dentro de ciertos límites,
10. por la substitución de estos radicales. Con intensidad de fluorescencia favorable y color azul hasta azul verdozo de la luz de fluorescencia, la hidrosolubilidad y la substantividad, a menudo influida ésta por la anterior propiedad, deciden sobre la aptitud de tales compuestos como adición a agentes de
15. humectación y detergentes anionactivos en baños de lavado y enjuagado para el lavado textil. Este terreno de aplicación es particularmente interesante en el orden industrial, porque se consume grandes cantidades de medios detergentes que contienen aclaradores ópticos.
20. Ahora bien, como se ha encontrado, se puede influir favorablemente sobre la hidrosolubilidad, substantividad, intensidad de fluorescencia y sobre el color de la luz de fluorescencia en derivados ópticamente activos del 4,4'-diaminoestilbeno, no sólo por la substitución de los radicales aroílo o triazinilo, sino a menudo, con ventaja, asimismo por la
25. substitución del radical estilbeno. Así, por ejemplo, los 4,4'-bis-triazinil-aminoestilbencompuestos que por razones ópticas contienen, en el radical triazinilo, grupos amino substituídos que aumentan la hidrosolubilidad, si son derivados de un ácido 4,4'-diaminoestilben-2-monosulfónico, pueden
- 30.



- ser más apropiados para el empleo en baños de lavado que los derivados análogos del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico. Al efecto la posición orto con respecto al puente de etileno, en el anillo bencénico no sulfonado del radical estilbeno, puede estar no substituída, u ocupada por substituyentes no ionógenos, por ejemplo por halógeno-, alcohol-, cian-, alcohol-sulfonil-, aril-sulfonil-, sulfamid- (incluso por sulfamid-substituyentes orgánicamente substituídos en el nitrógeno) o acil-substituyentes. En esta posición tienen una influencia particularmente marcada sobre el color de la luz de fluorescencia los substituyentes positivadores; esta influencia es relativamente más reducida con los grupos metilo, isopropilo, y butilo terc., en cambio muy marcada con grupos alcoxi, como por ejemplo el grupo metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, metoxietoxi, etoxietoxi, o benciloxi, así como con el grupo oxietilo, u oxipropilo. Estos grupos alcoxi en posición orto con respecto al puente de etileno del radical estilbeno, producen el mayor desplazamiento del tono de color de la luz de fluorescencia del violeta o azul hacia verde. Esta es una propiedad particularmente valiosa en los 4,4'-bis-triazinil-aminoestilben-compuestos, puesto que los derivados análogos del ácido 4,4'-diamino-estilben-2,2'-disulfónico presentan a menudo una fluorescencia azul que tira al rojo, no deseada. Si los derivados del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico presentan una fluorescencia que tira demasiado al rojo, entonces el tono de color de la luz de fluorescencia en los derivados respectivos de un ácido 4,4'-diamino-2-alcohol-estilben-2'-sulfónico está desplazado hacia azul, y el de los derivados de un ácido 4,4'-diamino-2-alcoxi-estilben-2'-sulfónico hacia azul verdoso. Los compuestos derivados de ácidos 2-
5.
10.
15.
20.
25.
30.

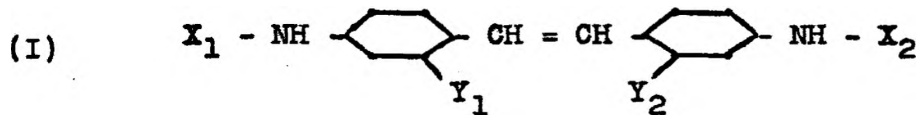
220993



70 M 8

5. -alcohol-, o 2-alcoxi-4,4'-diaminoestilben-2'-sulfónicos y, particularmente los bistriazinilderivados de los mismos, constituyen los más valiosos medios aclaradores según la invención. Aparte de la substitución que acaba de reseñarse, del radical estilbeno en posición orto con respecto al puente de etileno, los substituyentes no ionógenos de la naturaleza antes indicada pueden ocupar, eventualmente, asimismo otras posiciones en ambos anillos bencénicos del radical estilbeno.

10. Los nuevos medios aclaradores ópticos son obtenidos según la invención, haciendo reaccionar compuestos que introducen radicales 1,3,5-triazinilo, o radicales carbacilo, con compuestos de fórmula general I



en la cual significan

15. una X hidrógeno, un radical carbacilo, o un radical 1,3,5-triazinilo, y la

otra X hidrógeno;

una Y el grupo de ácido sulfónico libre, o neutralizado mediante bases, y la

20. otra Y hidrógeno, o un substituyente no ionógeno, de preferencia un grupo alcohol o alcoxi, de peso molecular inferior,

y en la cual los anillos bencénicos del radical estilbeno, pueden contener, eventualmente, aún ulteriores substituyentes no ionógenos, hasta la desaparición de los grupos amino primarios. Al efecto se ha de seleccionar los componentes de manera que en el producto final a lo menos una X signifique, ya sea un radical 1,3,5-triazinilo aminosubstituído, un radical

25.

220993



- arilcarbámico, ya sea un radical aróilo, de los cuales el último radical está substituído, preferentemente de modo positivador, en a lo menos una posición orto o para con respecto al grupo carbonilo, por ejemplo conteniendo un grupo p-metilo, p-alcoxi, p-oxalcoxi, o p-acetamino y/o un grupo o-alcoxi- u oxalcoxi. Los substituyentes móviles que eventualmente existan aún en los radicales 1,3,5-triazinilo, pueden ser substituídos asimismo, ulteriormente, entera o sólo parcialmente, según métodos conocidos, por otros substituyentes, en particular por grupos positivadores, de preferencia por grupos amino, que en caso deseado pueden estar orgánicamente substituídos, pero, eventualmente, asimismo por el grupo hidroxilo, un grupo ariloxi, alcohilo o arilmercapto.
5. Como "radicales carbacilo" son designados los radicales de ácidos carboxílicos orgánicos, incluso los derivados orgánicos del ácido carbónico. Como compuestos que introducen los radicales carbacilo entran en consideración, de preferencia, los halogenuros de ácido y, eventualmente, asimismo los anhídridos de ácido. Como radicales carbacilo en el sentido de la invención entran en cuenta los radicales de ácidos grasos inferiores, radicales de los semiésteres carbónicos con alcoholes inferiores, radicales de los ácidos carbámicos, pero de preferencia radicales aróilo de la serie de los bencenos, eventualmente también de la serie de las naftalinas. Radicales aróilo apropiados son, por ejemplo los radicales: benzóilo, p-metilbenzóilo, p-metoxibenzóilo, p-etoxibenzóilo, o-metoxibenzóilo, o-etoxibenzóilo, o-beta-oxetoxibenzóilo, p-metil-o-metoxibenzóilo, p-metil-o-etoxibenzóilo, p-metil-o-beta-oxetoxibenzóilo, 2,4-dimetoxibenzóilo, 2-metoxi-3-naftóilo, o el radical 2-etoxi-3-naftóilo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

220993



Como compuestos que introducen radicales carbamilo pueden utilizarse bajo condiciones apropiadas, asimismo, isocianatos y sus aductos de bisulfito.

5. Como compuestos que introducen el radical 1,3,5-triazinilo, entran en consideración los halogenuros de cianuro, particularmente el cloruro de cianuro, cuyos átomos de halógeno pueden ser transpuestos según métodos conocidos, en frío en primera fase, a temperaturas medianas en segunda fase, y a temperaturas más altas en tercera fase, en presencia de medios que fijan ácidos. Para la introducción de dicho radical en compuestos que responden a la fórmula general I, se los utiliza convenientemente en primera fase en suspensión acuosa, eventualmente asimismo en segunda fase, siempre y cuando el radical amido introducido en primera fase presente propiedades que producen hidrosolubilidad. Los átomos de halógeno que quedan en el anillo de cianuro son substituídos ulteriormente, entera o parcialmente, de preferencia por radicales amido. No obstante, en caso deseado se los puede substituir parcialmente, asimismo por otros grupos positivadores, por ejemplo por el grupo hidroxilo, un grupo fenoxi, alcoholo, o fenilmercapto.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los radicales amido apropiados se derivan del amoníaco y, de preferencia de aminas orgánicas, primarias y secundarias, entrando en consideración como radical orgánico de los mismos, grupos alcoholo, -oxalcoholo, -aralcoholo, -cicloalcoholo, -arilo (de preferencia grupos fenilo y grupos fenilo substituídos) y también radicales heterocíclicos. En los radicales amido heterocíclicos el átomo de nitrógeno enlazado al radical triazinilo puede ser parte integrante del heteroanillo, como por ejemplo en el radical piperidino y en el radical morfolino, o puede pertenecer al grupo amino de un
- 25.
- 30.

220993



aminocompuesto heterocíclico, como por ejemplo al radical 2-aminopiridino, al radical 2-aminopirimidino, o al radical 2-aminotiazol.

- Compuestos que responden a la fórmula general I utilizables según la invención, son obtenidos por ejemplo según la Memoria de patente suiza N^o 273 394 por condensación de arilésteres 4-nitro-1-metilbencen-2-sulfónicos en presencia de fuertes bases de nitrógeno orgánicas, a temperaturas más elevadas, con 4-nitro- o 4-acilaminobenzaldehídos en los respectivos arilésteres estilbenmonosulfónicos que son transformados según métodos conocidos, por saponificación, en los ácidos sulfónicos libres, o en sales correspondientes de los mismos. El componente ariléster 4-nitro-1-metilbencen-2-sulfónico puede contener, por ejemplo en posición 6, y el componente benzaldehído, particularmente el componente 4-acilaminobenzaldehído, en posición 2, 3, 5 o 6, aun substituyentes no ionógenos, usuales en anillos aromáticos, por ejemplo halógeno, o grupos alcohol, alcoxi, ciano, alcohol o arilsulfonilo, sulfamido, y sulfamido orgánicamente substituídos en el nitrógeno.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Si para la condensación de estilbeno se utiliza 4-acilaminobenzaldehídos, entonces se obtiene, después de la saponificación, ácidos 4-nitro-4'-aminoestilben-2-sulfónicos, los cuales se prestan para la constitución de medios aclarantes según la invención, asimétricos con respecto a la substitución de los grupos amino. Pueden ser transpuestos o acilados por ejemplo con cloruro de cianuro y dos moléculas de amoníaco o aminas orgánicas primarias o secundarias, en presencia de medios que fijan ácidos, por ejemplo con un halogenuro de aroflo, eventualmente substituído de modo apropiado,
- 25.
- 30.

220993



o con un arilisocianato, reduciendo seguidamente el grupo nitro en grupo amino. Si se reduce primero los grupos nitro en grupos amino, entonces se obtiene los ácidos 4,4'-diaminoestilben-monosulfónicos, apropiados para la constitución de aminoderivados simétricos.

5.

Los nuevos medios aclaradores representan, en la forma de sus sales alcalinas, polvos coloreados de un amarillento más o menos intenso hasta amarillo, que se disuelven en el agua más o menos fácilmente según su composición respectiva,

10.

de modo incoloro hasta ligeramente amarillento, y cuyas soluciones acuosas presentan una marcada fluorescencia bajo la luz ultravioleta. En dispersión fina en, o sobre, soportes más o menos blancos, como fibras celulósicas, jabones, productos de lavado sintéticos, fibras de poliamidas, proporcionan

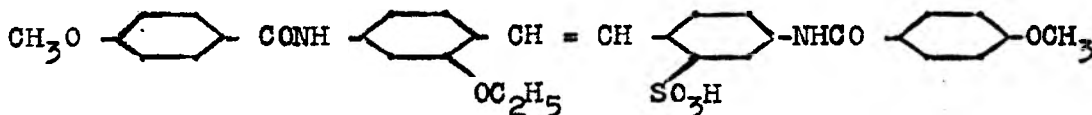
15.

según su composición en contenidos de 0.001 a 0.1%, un fuerte aclarado en la luz natural, por su fluorescencia azul.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de unos compuestos según la invención y su empleo para el aclarado de substratos más o menos blancos. En los mismos, en tanto que no se observe otra cosa, por partes se entiende partes en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Las partes en peso están en la misma proporción a las partes en volumen, como el kilogramo al litro.

20.

E J E M P L O 1.



25.

33.4 partes de ácido 4,4'-diamino-2'-etoxiestilben-2-sulfónico son suspendidas en 400 partes de piridina y mezcladas a 20-30°, de una vez, con 50 partes de cloruro de p-



- metoxibenzoílo. La temperatura sube espontáneamente a aproximadamente 50° y se forma una solución clara amarillopardusca que es agitada a 60-70° durante el tiempo necesario para que, mediante la prueba de diazotación ya no se pueda comprobar la presencia de nada de amina libre. Esto, las más de las veces, sucede ya al cabo de pocos minutos. Entonces se vierte la mezcla reaccional en 1500 partes de solución de sal común al 3%, se adiciona bajo agitación lejía de sosa concentrada hasta que el papel de fenolftaleína vire al rojo intenso, separando la piridina por destilación con vapor de agua. La sal sódica del ácido 4,4'-di-(p-metoxibenzoilamino)-2'-etoxiestilben-2-sulfónico obtenida, se segrega después del enfriamiento como masa grumosa gris, que es lavada con solución de sal común al 2 1/2% y secada seguidamente. De este modo se obtiene un polvo gris amarillento soluble en agua caliente. El nuevo estilbenderivado se disuelve en alcohol diluído, presentando fluorescencia azul. Si se trata materiales celulósicos incoloros hasta de aspecto ligeramente amarillento, con una solución acuosa diluída de este producto, entonces los materiales así tratados aparecen mucho más claros en la luz natural, que antes del tratamiento. El aclarado logrado se distingue, ante todo, por su matiz verde azulado.

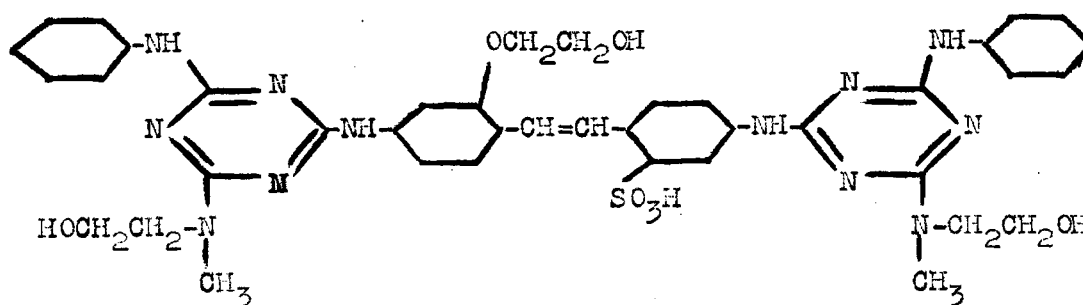
- Se obtiene productos algo más débiles, si en este ejemplo se transpone en lugar del cloruro de p-metoxibenzoílo, cantidades idénticas de cloruro de p-metilbenzoílo, o de cloruro de benzoílo, con el ácido 4,4'-diamino-2'-etoxiestilben-2-sulfónico.

- El ácido 4,4'-diamino-2'-etoxiestilben-2-sulfónico utilizado en este ejemplo de realización, puede ser preparado fácilmente, según el procedimiento de la Memoria de patente



5. suiza nº 273 394, del modo siguiente: Se condensa 4-acetilamino-2-etoxibenzaldehído (punto de fusión 136°) con feniléster 4-nitrotoluen-2-sulfónico a 135-145° en presencia de piperidina; el feniléster 4-nitro-4'-acetilamino-2'-etoxiestilben-2-sulfónico (punto de fusión 180-181°) que se ha formado es saponificado y el ácido nitrosulfónico es reducido a ácido aminosulfónico.

E J E M P L O 2.



10. 35 partes de ácido 4,4'-diamino-2'-(beta-oxietoxi)-estilben-2-sulfónico, (preparado según el procedimiento de la Memoria de patente suiza 273 394, por condensación de 4-acetilamino-2-(beta-oxietoxi)-benzaldehído con feniléster 4-nitrotoluen-2-sulfónico a feniléster 4-nitro-4'-acetilamino-2'-(beta-oxietoxi)-estilben-2-sulfónico, punto de fusión 196°, reducción del grupo nitro al grupo amino y saponificación) son disueltas en 700 partes de agua de modo neutro con carbonato sódico y transpuestas sucesivamente del modo usual con 37 partes de cloruro de cianuro y 18.6 partes de anilina, adicionándose a esas simultáneamente una solución acuosa de 21.2 partes de carbonato sódico. La suspensión amarillenta obtenida entonces es mantenida alcalina a la fenolftaleína mediante N-metil-monoetanolamina a 90-100° durante 4 horas, y seguidamente mezclada con un 10% en volumen de sal común. Después del enfriamiento el 4,4'-bis-√4-fenilamino-6-(beta-oxietil-metilamino)-1,3,5-triazi-

220993



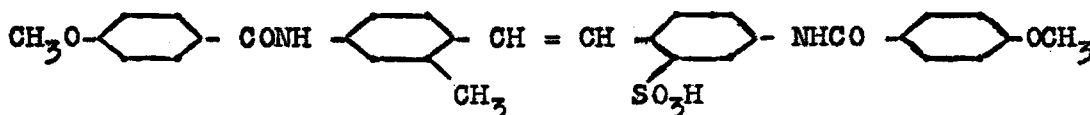
nil-(2)-amino-7-2'-(beta-oxietoxi)-estilben-2-sulfonato sódico segregado es aspirado, lavado con solución de sal común al 5% y secado al vacío a 80-90°. De esta manera se obtiene un polvo amarillo grisáceo, soluble en agua caliente. Este producto da, en fibras celulósicas incoloras hasta ligeramente amarillentas, un efecto de aclarado azul que tira al verde.

5.

Si en este ejemplo de realización se substituye la N-metil-monoetanolamina por morfolina, entonces se obtiene un producto algo más difícilmente soluble y de eficacia similar.

10.

E J E M P L O 3.

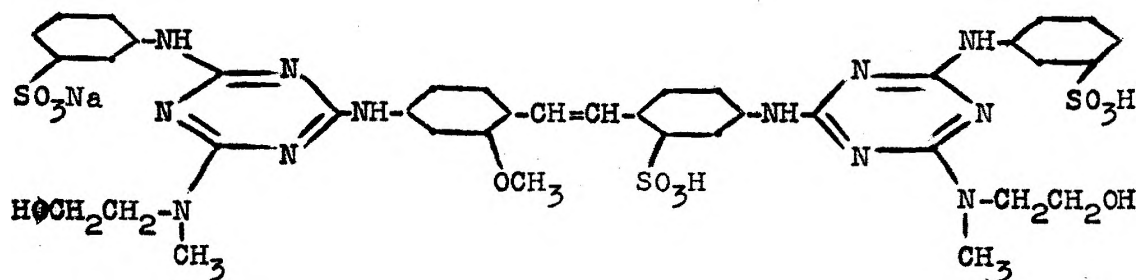


30.4 partes de ácido 4,4'-diamino-2'-metil-estilben-2-sulfónico, preparado por condensación de 4-acetilamino-2-metil-benzaldehído con feniléster 4-nitrotoluen-2-sulfónico a feniléster 4-nitro-4'-acetilamino-2'-metilestilben-2-sulfónico (punto de fusión 209° no corregido), reducción del grupo nitro en grupo amino y saponificación, son transpuestas del modo descrito en el ejemplo 1 con 50 partes de cloruro de p-metoxibenzoílo. El 4,4'-di-(p-metoxibenzoilamino)-2'-metilestilben-2-sulfonato sódico obtenido, un polvo amarillento hidrosoluble, se presta para el aclarado de fibras celulósicas.

15.

20.

Un producto de acción algo más débil es obtenido, si en este ejemplo de realización se substituye el cloruro de p-metoxibenzoílo por una cantidad idéntica de cloruro de p-metilbenzoílo, o cloruro de 3,4-dimetilbenzoílo.

E J E M P L O 4.

- 16.0 partes de ácido 4,4'-diamino-2'-metoxiestilben-2-sulfónico, preparado por reducción y saponificación de feniléster 4-nitro-4'-acetilamino-2'-metoxiestilben-2-sulfónico (punto de fusión 200°), son transpuestas del modo usual, sucesivamente con 18.5 partes de cloruro de cianuro y 19.5 partes de metanilato sódico, bajo simultánea neutralización de la solución por adición a gotas de 10.6 partes de carbonato sódico en 106 partes de agua. El 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -(m-sulfofenil-amino)-6-cloro-1,3,5-triazinil-(2)-amino $\sqrt{7}$ -2'-metoxiestilben-2-sulfonato sódico es calentado seguidamente a 90-100° en solución acuosa con 9 partes de N-metil-monoetanolamina y 10.6 partes de carbonato sódico, durante 2 horas. Por precipitación mediante un 25% de sal común se segrega la sal trisódica del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -(m-sulfofenilamino)-6-(beta-oxi-etil-metilamino)-1,3,5-triazinil-(2)-amino $\sqrt{7}$ -2'-metoxiestilben-2-sulfónico que se ha formado. Después de aspirado, lavado con solución de sal común al 20%, y secado, el nuevo estilben-derivado forma un polvo ligeramente amarillento, fácilmente soluble en agua. La solución acuosa presenta fluorescencia azul verdosa a la luz ultravioleta.

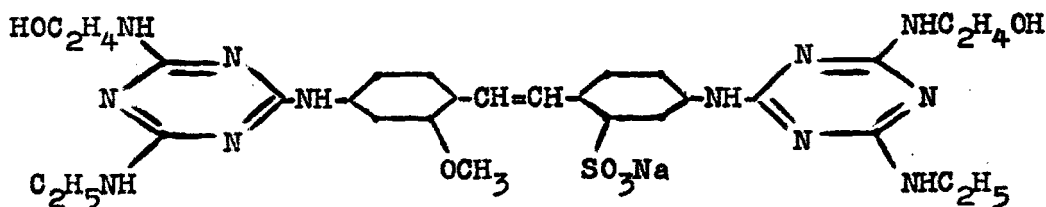
Si se trata materiales celulósicos incoloros o ligeramente amarillentos, con una solución acuosa diluída de este producto, entonces éstos presentan una intensa fluorescencia



azul en la luz ultravioleta y un aspecto blanco marcadamente mejorado en la luz natural. El derivado análogo del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico da un aclarado que tira mucho más al violeta.

5. Un producto de eficacia igualmente muy intensa, con propiedades similares, es obtenido, si en este ejemplo de realización se substituye las 9 partes de N-metil-monoetanolamina por 7.3 partes de monoetanolamina.

E J E M P L O 5.



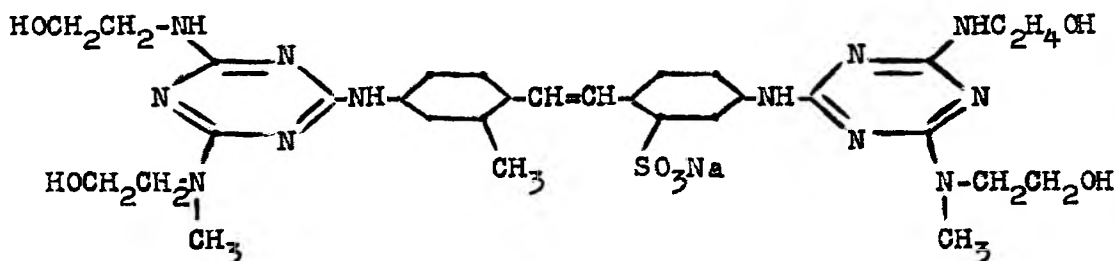
10. 16 partes de ácido 4,4'-diamino-2'-metoxiestilben-2-sulfónico son disueltas en 500 partes de agua con 2 partes de hidróxido sódico y transpuestas a 0° con una suspensión acuoso-acetónica de 18.45 partes de cloruro de cianuro, a cuyo efecto el ácido que se libera es neutralizado por adición de un total de 5.3 partes de carbonato sódico. Tan pronto como ya no se pueda comprobar la presencia de grupos amino libres, se adiciona 6.1 partes de monoetanolamina, se calienta a 30-40° y a esta temperatura se hace afluir 53 partes de una solución de carbonato sódico al 10% en el transcurso de 2-4
15. horas. Entonces, la mezcla amarillenta que presenta consistencia de papilla es calentada a 90° y luego mantenida alcalina a la fenolftaleína con etilamina a 90-100° durante 5 horas. El 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -etilamino-6-(beta-oxietilamino)-1,3,5-triazinil-(2)-amino $\sqrt{7}$ -2'-metoxiestilben-2-sulfonato sódico
20. así obtenido, es segregado totalmente con sal común, aislado y secado. El producto forma un polvo amarillo, cuya solución
- 25.



acuoso-alcohólica presenta fluorescencia azul. También este producto resulta apropiado, gracias a su fluorescencia azul y buena substantividad, de un modo excelente para el aclarado de fibras celulósicas.

5. Se obtiene productos con propiedades similares, si en el ejemplo anterior, al final se condensa con N-metiletanolamina, dietanolamina, monoetanolamina, o morfolina, en vez de con etilamina.

E J E M P L O 6.



10. 62.2 partes de 4,4'-bis- $\sqrt{4}$,6-dicloro-1,3,5-triazinil-(2)-amino-2'-metilestilben-2-sulfonato sódico son dispersadas bajo buena agitación en 2500 partes de agua y calentadas a 30-40°. Después de la adición de 12.2 partes de monoetanolamina se agita, aún durante 5 horas a 30-40°, manteniendo un pH de 7.5 a 8.2 por paulatina adición de una disolución de 21.2 partes de carbonato sódico en 150 partes de agua.
15. Entonces se adiciona 30 partes de N-metil-monoetanolamina y se continúa agitando durante 6 horas a 90-100°. De la solución clara amarillenta se segrega el ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -(beta-oxietilamino)-6-(beta-oxietil-metilamino)-1,3,5-triazinil-
20. -(2)-amino-2'-metilestilben-2-sulfónico como sal sódica, en virtud de la adición de un 15% en volumen de sal común, en forma de una masa sólida amarilla. Después del secado, el nuevo estilbenderivado forma un polvo amarillento, bien soluble en agua. También este producto es apropiado, gracias a su
- 25.

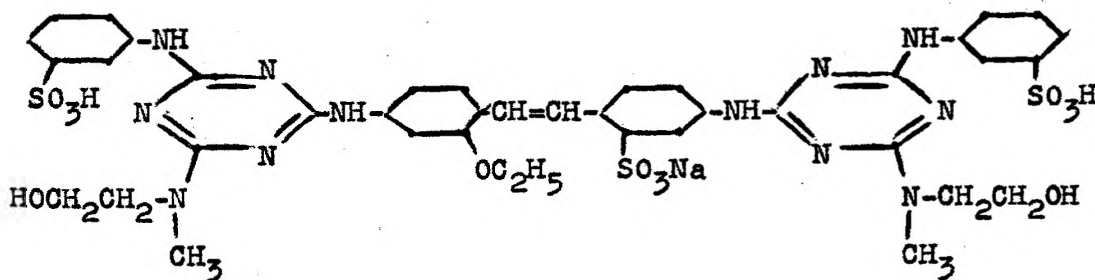


intensa fluorescencia sobre substratos celulósicos, muy eminentemente para el aclarado de fibras celulósicas. Puede ser empleado en solución acuosa solo, o en presencia de productos de lavado y detergentes.

5. Se llega a productos de eficacia enteramente semejante, si en el ejemplo anterior se substituye las 30 partes de N-metil-monoetanolamina por 42 partes de dietanolamina o ulteriores 24.4 partes de monoetanolamina.

10. En comparación con derivados de constitución análoga del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico, estos nuevos productos presentan un matiz blanco más hermoso, así como una mejor aptitud de desarrollo sobre las fibras, y una solidez al lavado mejorada.

E J E M P L O 7.



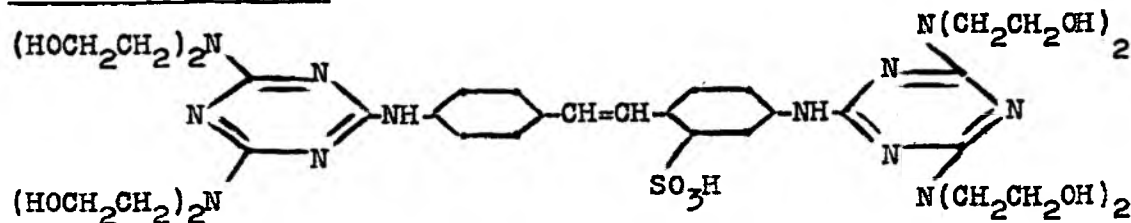
15. Si en el ejemplo 4 se substituye las 16.0 partes de ácido 4,4'-diamino-2'-metoxiestilben-2-sulfónico por 16.7 partes de ácido 4,4'-diamino-2'-etoxiestilben-2-sulfónico, entonces se obtiene la sal trisódica del ácido 4,4'-bis-4-(m-sulfofenilamino)-6-(beta-oxietil-metilamino)-1,3,5-triazinil-(2)-amino-2'-etoxiestilben-2-sulfónico, un producto con propiedades del todo similares a los productos obtenibles según el ejemplo 4. También aquí puede ser substituída la N-metil-monoetanolamina por otras oxialcoholaminas alifáticas primarias o secundarias, como por ejemplo mono- o dietanol-
- 20.

229993



amina, sin que se modifiquen, marcadamente las propiedades del producto final.

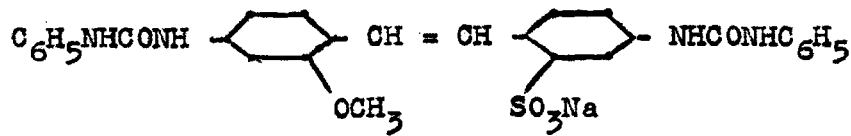
E J E M P L O 8.



- 29 partes de ácido 4,4'-diamino-estilben-2-sulfónico, preparado por reducción y saponificación del feniléster 4,4'-dinitro-estilben-2-sulfónico descrito en la Memoria de patente suiza nº 273 394 (punto de fusión 170°), son disueltas con 5.3 partes de carbonato sódico en 1000 partes de agua y transpuestas a 0° con 36.9 partes de cloruro de cianuro y 10.6 partes de sosa calcinada con un valor pH de 5.5-6.5. La suspensión espesa amarillenta obtenida es mezclada entonces con 85 partes de dietanolamina y agitada durante 4 horas a 95-100° bajo reflujo. Por precipitación con 25% de sal común se segrega el 4,4'-bis-[4,6-di-(di-beta-oxietil)-amino]-1,3,5-triazinil-(2)-amino]-estilben-2-sulfonato sódico formado, como cuerpo amarillento. Después del secado el producto forma un polvo hidrosoluble, ligeramente amarillento, cuyas soluciones acuosas pueden ser utilizadas para el aclarado de fibras celulósicas.
5. Se obtiene productos similares si en este ejemplo se sustituye las 29 partes de ácido 4,4'-diamino-estilben-2-sulfónico por 32.45 partes de ácido 4,4'-diamino-2'-cloroestilben-2-sulfónico, o por 30.4 partes de ácido 4,4'-diamino-2'-metil-estilben-2-sulfónico.
- 10.
- 15.
- 20.



E J E M P L O 9.

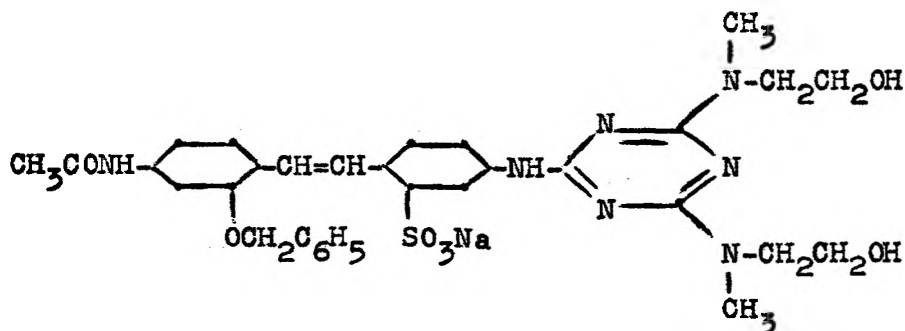


3.2 partes de ácido 4,4'-diamino-2'-metoxiestilben-2-sulfónico son disueltas a 20-30° con 0.53 parte de sosa calcinada en 300 partes de agua y en el transcurso de 30 minutos se incorpora, bajo buena agitación, una solución de 3 partes de isocianato de fenilo en 30 partes de acetona. Después de una agitación ulterior durante 10 horas a 20-30° la suspensión amarillenta es calentada a 70° y mezclada con 50 partes de acetona. La solución caliente es filtrada de lo no disuelto, el producto reaccional es precipitado mediante un poco de sal común, aspirado después del enfriamiento y lavado con solución de sal común al 2%. El 4,4'-bis-fenilureído-2'-metoxi-2-sulfocetilbenc así obtenido, forma un polvo beige claro que se disuelve en agua caliente. Este derivado de urea produce efectos de aclarado azules hasta azules que tiran al verde muy intensos sobre fibras celulósicas. También sobre lana proporciona, este compuesto, incluso con aplicación neutra, un intenso aumento del grado de blancura.

Se obtiene un producto activo de modo enteramente análogo, si en el ejemplo precedente se substituye las 3.2 partes de ácido 4,4'-diamino-2'-metoxiestilben-2-sulfónico por 3.34 partes de ácido 4,4'-diamino-2'-etoxiestilben-2-sulfónico.



E J E M P L O 10.



- 43.8 partes de ácido 4-amino-4'-acetamino-2'-benciloxiestilben-2-sulfónico son disueltas con 5.3 partes de carbonato sódico en 2000 partes de agua, y transpuestas, primero a 0° con 18.5 partes de cloruro de cianuro y 5.3 partes de carbonato sódico, seguidamente, a 50-90°, con N-metil-monoetanolamina en exceso, siendo aislado el 4-acetilamino-4'-[2,4-di-(beta-oxietil-metilamino)-1,3,5-triazinilamino-(6)]-2-benciloxi-estilben-2'-sulfonato sódico que se ha originado por precipitación con sal común. El producto que después del secado se presenta como polvo gris amarillento es soluble en agua caliente y da, tanto sobre celulosa como, asimismo, sobre lana y seda, efectos de aclarado utilizables.

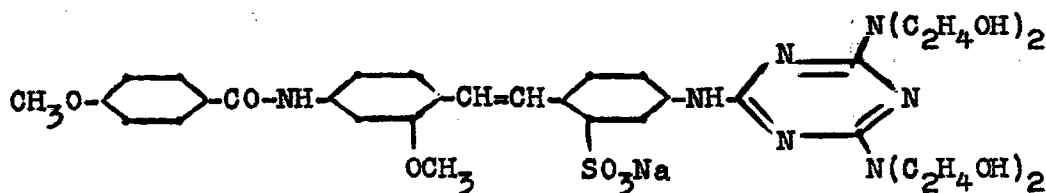
5. Se origina un producto de eficacia similar, si en este ejemplo se substituye la N-metil-monoetanolamina por N-etil-monoetanolamina.

10. El ácido 4-amino-4'-acetamino-2'-benzoyloxi-estilben-2-sulfónico, utilizado en este ejemplo, fué obtenido a base del feniléster 4-nitro-4'-acetilamino-2'-benciloxiestilben-2-sulfónico (punto de ebullición 174°) obtenible según la Memoria de patente suiza nº 273 394, por saponificación parcial y reducción.

220993



EJEMPLO 11.



Se condensa, según el procedimiento de la Memoria de patente suiza nº 273 394, 4-acetilamino-2-metoxi-benzaldehído con fenoléster 4-nitrotoluen-2-sulfónico a fenoléster 4-acetilamino-2-metoxi-4'-nitroestilben-2'-sulfónico, y se transforma éste por saponificación en ácido 4-amino-4'-nitro-2-metoxiestilben-2'-sulfónico.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 35.0 partes de este ácido son suspendidas en 400 partes de piridina y se incorporan paulatinamente, a 20-30°, 21 partes de cloruro de p-metoxibenzofilo. Seguidamente se agita a 50-60° durante el tiempo necesario para que ya no se pueda comprobar la presencia de grupos amino libres, lo cual sucede al cabo de pocos minutos. La solución pardo-anaranjada es diluida con 1000 partes de solución de sal común al 5%, mezclada con lejía de sosa hasta viraje al rojo del papel de fenoltaleína, y la piridina es expulsada mediante vapor de agua. La sal sódica, filtrada después del enfriamiento, es disuelta en 1000 partes de agua caliente y reducida según Béchamp con 30 partes de virutas de hierro colado y 5 partes de ácido acético. El ácido 4'-amino-4-(4"-metoxibenzoilamino)-2-metoxi-estilben-2'-sulfónico, aislado del modo usual, es disuelto como sal sódica en 2500 partes de agua y transpuesto, primero a 0°, con 18.5 partes de cloruro de cianuro y 5.3 partes de carbonato sódico y, seguidamente, a 50-90° con 42 partes de dietanolamina y la sal sódica del ácido 4-(4"-metoxibenzoilamino)-2-metoxi-4'- $\sqrt{2}$,4-di-beta-oxietilamino-1,3,5-triazinil-



amino-(6)7-estilben-2'-sulfónico que se ha formado es aislada por precipitación con sal común. El nuevo producto, un polvo amarillento, se disuelve en agua caliente y produce sobre fibras celulósicas, en la luz natural, un intenso aclarado.

5. EJEMPLO 12.

Se trata popelín de algodón blanco, durante 15 minutos a 40°, en un baño que contiene 0.005 g del 4,4'-bis-4-(m-sulfofenilamino)-6-(beta-oxietil-metilamino)-1,3,5-triazinil-(2)-amino-2'-metoxiestilben-2-sulfonato sódico obtenible según el ejemplo 4, y 2 g de sal de Glauber por litro, con una proporción de baño de 1:30. Después del enjuagado y secado, la tela así tratada presenta en la luz natural un aspecto mucho más blanco que antes del tratamiento.

EJEMPLO 13.

15. 1 parte de ropa blanca, como por ejemplo fundas de almohada, sábanas, etc., es lavada durante 30 minutos a temperatura de ebullición en 10 partes de un baño de lavado que contiene 8 g por litro de un producto de lavar comercial que contiene jabones y perborato, el cual comprende 0.03% del 4,4'-di-(p-metoxibenzoilamino)-2'-etoxi-estilben-2-sulfonato sódico, obtenible según el ejemplo 1, enjuagada y secada. Se obtiene una ropa blanca de una blancura deslumbradora que no presenta ninguna tirada desagradable al rojo.

25. La invención, en su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el espíritu de las reivindicaciones.

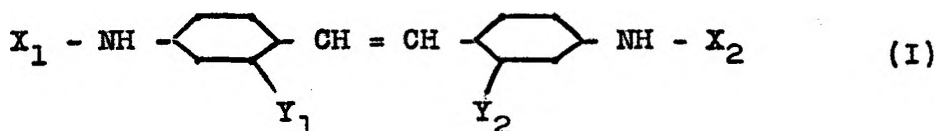
30.



N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones de prioridad suiza n° 3987 del 31 de Marzo de 1954.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de medios aclaradores ópticos, para el aclarado de substratos más o menos blancos, caracterizado porque se trata compuestos de fórmula general I



en la cual significan

- una X hidrógeno, un radical carbacilo, o un radical 1,3,5-triazinilo, y
- 10. la otra X hidrógeno;
- una Y el grupo de ácido sulfónico, o una sal del mismo, y la otra Y hidrógeno, o un sustituyente no ionógeno, y en la cual los anillos bencénicos del radical estilbencico pueden contener, eventualmente, aún ulteriores sustituyentes
- 15. no ionógenos, con compuestos carbaciladores o con compuestos introductores del radical 1,3,5-triazinilo, hasta la desaparición de los grupos amino primarios, después de lo cual se substituye, eventualmente, en los anillos de 1,3,5-triazinilo los sustituyentes móviles aún existentes, entera o parcialmente
- 20. según métodos conocidos, por grupos positivadores, y a cuyo efecto se selecciona los componentes de tal modo que a



lo menos una X significa un radical 1,3,5-triazinilo amino-substituído, un radical arilcarbamilo, o un radical aroílo substituído de preferencia en a lo menos una posición orto o para con respecto al grupo carbonilo, por un radical positivador.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula general I, una Y significa el grupo de ácido sulfónico o una sal del mismo, y la otra Y un sustituyente positivador, no ionógeno.

10. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la fórmula general I, una Y significa el grupo de ácido sulfónico o una sal del mismo, y la otra Y un grupo alcohilo (de preferencia, el grupo metilo) o un grupo alcoxi, de peso molecular inferior.

15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se elige los componentes de modo que en el producto final que responde a la fórmula general I a lo menos una X significa un radical 1,3,5-triazinilo, la otra X un radical carbacilo, o un radical 1,3,5-triazinilo.

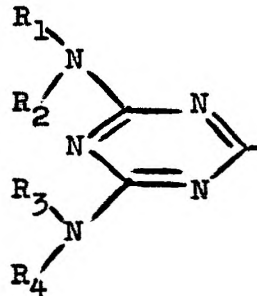
20. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se elige los componentes de modo que en el producto final que responde a la fórmula general I ambas X significan radicales 1,3,5-triazinilo iguales, o distintos.

25. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se substituye por grupos amino eventualmente orgánicamente substituídos, los substituyentes móviles aun contenidos en los radicales 1,3,5-triazinilo eventualmente presentes.

30. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se elige los componentes de modo que en el producto final que responde a la fórmula general I, a lo



menos una X significa un radical 1,3,5-triazinilo de fórmula II



II

en la cual significan

- R₁ un radical fenilo sulfonado,
- 5. R₂ hidrógeno, o un radical alcohilo,
- R₃ un radical oxialcohilo, o un radical alcohilo, y
- R₄ hidrógeno, o un radical alcohilo, o un radical oxialcohilo, o bien
- R₃ y R₄ juntamente, asimismo, el radical de un anillo heterocíclico, la otra
- 10. X un radical carbacilo, o un radical 1,3,5-triazinilo.

8. Procedimiento para la preparación de medios aclaradores ópticos.

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

Madrid, a 30 de Marzo de 1955.

J.R. GEIGY A.G.

p.a.

JAIWE ISERN MIRALLES