

32 1562

PATENTE DE INVENCION

=====

Le A 9218-Sp.



Memoria Descriptiva

sobre:

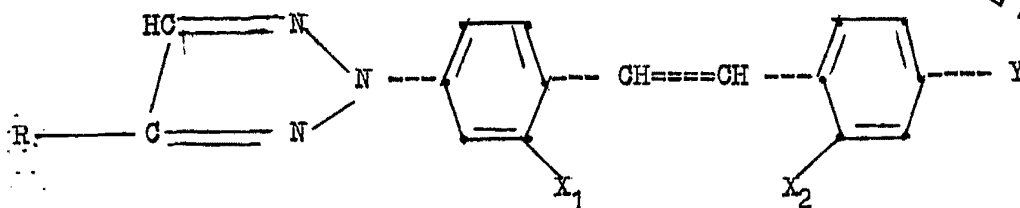
"Perfeccionamientos en la preparación de un
baño para el blanqueo de compuestos orgánicos".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en: Leverkusen-Bayerwerk,
Alemania.

=====

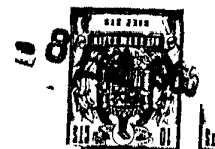
La presente invención se refiere a perfec
cionamientos en la preparación de un baño para el blanqueo
de compuestos orgánicos, con ayuda de blanqueadores ópticos
que como componentes activos contienen compuestos fluorescen
tes azules de v-trizolil-(2)-estilbeno de fórmula:

5.



- en la cual R significa hidrógeno, halógeno, ciano ó un radical amino acilado, mientras X₁ y X₂, independientes entre sí significan hidrógeno, un radical que los hace insolubles, por ej. un radical sulfo ó carboxilo, ó un radical sulfonamida, un radical éster del ácido sulfónico, un radical carboxilamida, un radical éster del ácido carboxílico, un radical alquil- ó arilsulfónico ó ciano, é Y, significa hidrógeno, halógeno, ciano, un radical amino acilado ó un radical v-triazolílico, en caso dado sustituido.
- 10.
- 15.

- El procedimiento de la presente invención es adecuado para el blanqueo de las más distintas clase de materiales, por ejemplo para el blanqueo de materiales de celulosa, tales como algodón y papel, ó de lana, además para blanquear materiales sintéticos, tales como fibras, hilos, folios ó masas plásticas de poliamidas, poliésteres, nitrilo poliacrílico y cloruro polivinílico, además también para el blanqueo de lacas de acetato de celulosa ó para el blanqueo de jabón. Para el blanqueo de algodón y poliamidas sintéticas entran preferentemente en consideración aquellos compuestos de v-triazolil-(2)-estilbeno que corresponden a la fórmula indicada
- 20.
- 25.

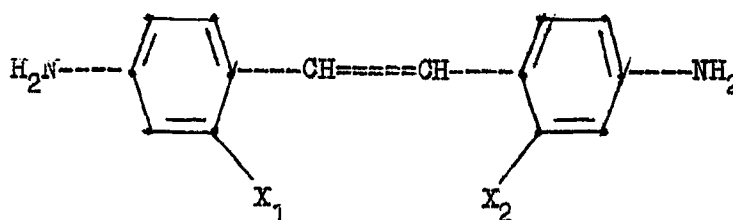


- cuando Y significa un resto v-triazolil-(2), en caso dado sustituido, y X_1 así como X_2 significan el radical sulfo, mientras que los compuestos libres de grupos sulfo de la fórmula indicada resultan especialmente adecuados para el blanqueo de materiales de poliésteres ó cloruro polivinílico así como para el blanqueo de lacas de acetato de celulosa.
- 5.

- Los medios de blanqueo se pueden emplear en la forma usual, por ej. en forma de soluciones acuosas ó dispersiones ó en forma de soluciones en disolventes orgánicos, tales como éter etilenglicol monometílico. En caso deseado se pueden emplear los medios de blanqueo también en combinación con detergentes ó masas fundidas que sirven para la fabricación de folios é hilos. Las cantidades necesarias se pueden determinar para cada caso con facilidad mediante ensayos previos; por lo general han demostrado ser suficientes cantidades de 0,1 hasta 1 %, referido al material a blanquear.
- 10.
- 15.

- Los compuestos de v-triazolil-(2)-estilbeno, a emplear como medios de blanqueo según la presente invención se obtienen, siempre que sean de estructura simétrica, por ejemplo tetrazotando los compuestos estilbénicos de fórmula:
- 20.

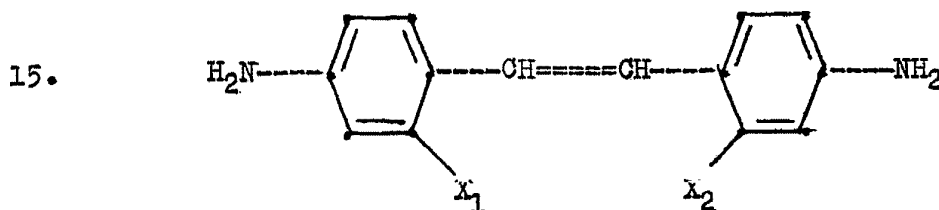
25.





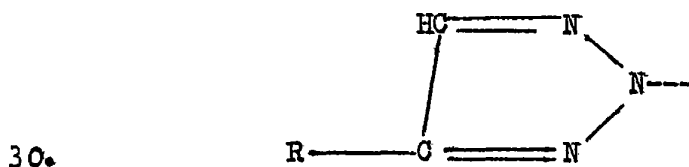
en la cual X_1 y X_2 tienen el significado antes indicado, los compuestos tetrazo obtenidos se reúnen con nitroacetaldoxima, los compuestos disazo formados se deshidratan a los compuestos nitrotriazol, a

5. continuación se reducen los grupos nitro y los radicales amino de los compuestos aminotriazol obtenidos se transforman según métodos conocidos en radicales amino acilados ó en hidrógeno, halógeno ó bien ciano. Los compuestos v-triazolil-(2)-estilbenc de estructura asimétrica se obtienen por ejemplo si el radical amino en los compuestos de estilbenc de fórmula:
- 10.



en la cual X_1 y X_2 tienen el significado arriba indicado, mientras que el sustituyente Z significa un

20. radical transformable en un radical amino libre, por ej. por el radical nitro ó por un radical amino acilado, se transforma según métodos conocidos en el sustituyente Y de la significación arriba indicada y a continuación el sustituyente Z se transforma en el radical amino libre y éste entonces, en la forma arriba indicada, en la agrupación:
- 25.



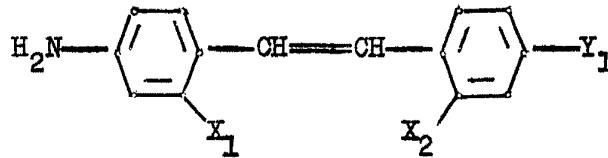
321562



-5-

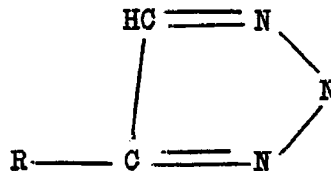
en la cual R tiene el significado arriba indicado. Para la obtención de tales medios de blanqueo de estructura asimétrica, que corresponden a la fórmula indicada al principio, en la cual Y significa hidrógeno, halógeno o ciano, se puede partir también de

5.



en la cual X_1 y X_2 tienen el significado de arriba, mientras Y_1 significa hidrógeno, halógeno o ciano y el radical amino se puede entonces transformar en la forma arriba descrita en la agrupación,

10.



en la cual R tiene el significado arriba indicado.

EJEMPLO 1 -

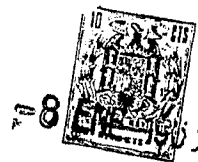
Hilado de algodón sin blanquear se trata durante 30 minutos en proporción de flota 1:20 a 40-50°C en un baño acuoso que por litro contienen 0,06 g del medio blanqueador descrito a continuación. Después de enjuagar y secar muestra el hilado tratado un blanqueo claro, neutro, que tiene una buena solidez a la luz y al clorito

15.

20.

El medio de blanqueo empleado se había

321562



-6-

preparado de la manera siguiente:

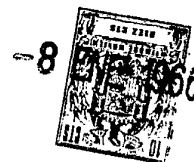
- 370 g de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico (1 Mol) se diazotaron en la forma usual y la suspensión diazo ácida obtenida se mezcló a 15°C con una suspensión acuosa de 210 g de nitroacetaldoxima (2 Mol), manteniéndose el valor pH en aprox. 4 mediante la adición de carbonato sódico. Terminada la copulación se aspiró el compuesto azo formado y se suspendió en 14 litros de agua. La suspensión se mezcló con tanta sosa cáustica concentrada de manera que se alcanzó un valor pH de 9 hasta 9,5 y la suspensión se transformó en una solución. La solución formada se mezcla ahora a 25°C con 400 ml de anhídrido del ácido acético simultáneamente, agitando fuertemente, con tanta sosa cáustica concentrada de manera que se mantuviera el valor pH ajustado de 9 hasta 9,5. El producto de reacción precipitado se aspiró y se limpió disolviendo y precipitando de solución diluida de sal común. La sal sódica del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -nitro-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico así obtenida se introdujo a continuación a 95 hasta 100°C lentamente en una mezcla de 750 g de virutas de hierro mordentadas con ácido clorhídrico, 1 litro de agua y 12 ml de ácido acético glacial. Terminada a reducción del radical nitro se puso la mezcla de reacción alcalina con carbonato sódico y se filtró. El residuo de filtración se extrajo repetidas veces con agua caliente; los extractos y el filtrado se reunieron y para completar la separación del producto de reducción se mezcló aún con sal común. La sal só-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

321562

-7-



- dica así precipitada del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -amino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico se aspiró y se secó. 11 g de este compuesto se suspendieron entonces en 100 ml de piridina y a 35 hasta
5. 40°C se mezclaron agitando fuertemente poco a poco con 5 ml de cloruro benzóilico. Tan pronto como no se pudieron demostrar más grupos amino libres se expulsó la piridina con vapor de agua, el residuo se mezcló con algo de carbonato sódico y la sal sódica precipitada, caso incolora, del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -benzoilamino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico se aspiró a unos 50°C, se lavó con solución diluida de cloruro sódico y finalmente se secó.
10. Empleando en lugar de la sal sódica del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -benzoilamino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico la sal sódica del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -p-toluenilamino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico, del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -p-clorobenzoilamino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico o del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -m-clorobenzoilamino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico como
15. medio de blanqueo en el tratamiento arriba descrito del hilado de algodón, entonces se obtiene asimismo un blanqueo claro, neutro con asimismo buena solidez a la luz y al clorito.
20. Estos medios de blanqueo se obtienen de la sal sódica arriba descrita del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -amino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico mediante acilización con cloruro p-toluenílico, cloruro p-clorobenzoílico o con cloruro m-clorobenzoílico
25. 30.



en piridina.

EJEMPLO 2 -

5. Tejido en crudo de algodón sin blanquear se trata durante una hora en proporción de flota 1:20 a 85 hasta 95°C en un baño acuoso que por litro contiene 0,08 g de la sal sódica del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -m-toluenilamino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico como medio de blanqueo y 2 g de clorito sódico. Después de enjuagar y secar
10. muestra el material tratado un blanqueo excelente.

- El medio de blanqueo empleado se ha obtenido por reacción de la sal sódica mencionada en el ejemplo 1 del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -amino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico con cloruro m-toluenílico en piridina.
- 15.

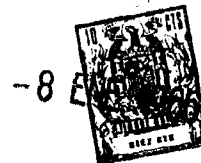
EJEMPLO 3 -

- 100 g de jabón duro se mezclan con 0,1 g del medio blanqueador descrito a continuación a una masa homogénea. El jabón así tratado tiene a la luz del día un aspecto mucho más blanco que el jabón sin tratar.
- 20.

El medio de blanqueo empleado se había obtenido de la manera siguiente:

- 1 Mol de la sal sódica del ácido 4- $\sqrt{5}$ -sulfo-nafto(1,2:4',5')-triazolil-(2') $\sqrt{7}$ -4'-amino-estilben-2,2'-disulfónico se diazotó en la forma usual y la suspensión diazo ácida obtenida se reunió a 15°C con una suspensión acuosa de 1,05 Mol de nitroacetaldoxima a un pH de 4,5. Terminada la copulacion se aspiró el compuesto azo formado y en la for-
- 25.
- 30.

321562



-9-

- ma descrita en el ejemplo 1 se transformó a través de la sal sódica del ácido 4- $\sqrt{5}$ -sulfo-nafto(1,2:4',5')-triazolil-(2') $\sqrt{7}$ -4'- $\sqrt{4}$ '-nitro-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico en la sal sódica del ácido
5. 4- $\sqrt{5}$ -sulfo-nafto(1,2:4',5')triazolil-(2') $\sqrt{7}$ -4'- $\sqrt{4}$ '-amino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico; este compuesto que contiene grupos amino se diazotó entonces en la forma usual y la suspensión diazo obtenida se agregó lentamente a una solución ácido clorhídrica
10. calentada a 60°C de cloruro de cobre(I). La sal sódica que se separa del ácido 4- $\sqrt{5}$ -sulfo-nafto(1,2:4',5')-triazolil-(2') $\sqrt{7}$ -4'- $\sqrt{4}$ '-cloro-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico se filtró, se limpió disolviendo y precipitando de solución de sal común diluida y después se secó.
- 15.

EJEMPLO 4 -

- Ropa blanca se lava en proporción de flota 1:20 a 90 hasta 100°C en una flota de lavado que por litro contiene 10 g de un detergente anion-activo usual en el mercado y 0,05 g de la sal sódica del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -(2,4-diclorobenzoil-amino)-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico como medio blanqueador. Después de enjuagar y secar se ha blanqueado excelentemente la ropa así tratada.
- 20.

25. El medio de blanqueo empleado se había obtenido por reacción de la sal sódica mencionada en el ejemplo 1 del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -amino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico con cloruro 2,4-dicloro-benzóilico en piridina.

EJEMPLO 5 -

- Tejidos de fibras, que se han obtenido de hexametildiaminadipato o de poli-ε-caprolactama, se tratan durante 30 minutos en proporción de flota 1:40 a 80 hasta 90°C en un baño acuoso que por litro contiene 0,2 g de uno de los medios de blanqueo denominados a continuación con a) hasta f). Después de enjuagar y secar muestran los tejidos un blanqueo muy fuerte, claro y neutro que posee una buena solidez a la luz y al clorito.
5. Los medios blanqueadores tomados aquí en consideración son los compuestos siguientes:
- a) La sal sódica del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -pivaloilamino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -etilben-2,2'-disulfónico
- b) la sal sódica del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -o-toluenilamino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -etilben-2,2'-disulfónico
15. c) la sal sódica del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -mesitoilamino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -etilben-2,2'-disulfónico
- d) la sal sódica del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -o-clorobenzoil-amino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -etilben-2,2'-disulfónico
20. e) la sal sódica del ácido 4- $\sqrt{1}$,2,3-triazolil-(1) $\sqrt{7}$ -4'- $\sqrt{4}$ -benzoilamino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -etilben-2,2'-disulfónico
- f) la sal sódica del ácido 4-o-anisoilamino-4'- $\sqrt{4}$ -benzoilamino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -etilben-2,2'-disulfónico.
- 25.
- 30.

Los medios de blanqueo denominados con a), b), c) y d) se habían obtenido mediante reacción de la sal sódica mencionada en el ejemplo 1 del ácido 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -amino-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -etilben-

321562

-8



-11-

2,2'-disulfónico con cloruro trimetilacético, cloruro o-toluenílico, cloruro 2,4,6-trimetilbenzoílico o bien cloruro o-clorobenzoílico en piridina.

El medio de blanqueo denominado con e)

5. se había obtenido de la manera siguiente:

Acido 4- $\overline{1}$,2,3-triazolil-(1) $\overline{7}$ -4'-amino-estilben-2,2'-disulfónico se diazotó en la forma usual y la suspensión diazo obtenida se mezcló a 15°C y un valor pH de aprox. 4 con una suspensión acuosa de cantidades equimolares de nitro-acetaldoxima. Terminada

10. la copulación se aspiró el compuesto azo formado y en la forma indicada en el ejemplo 1 se transformó a través de la sal sódica del ácido 4- $\overline{1}$,2,3-triazolil-(1) $\overline{7}$ -4'- $\overline{4}$ -nitro-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -estilben-2,2'-

15. disulfónico en la sal sódica del ácido 4- $\overline{1}$,2,3-triazolil-(1) $\overline{7}$ -4'- $\overline{4}$ -amino-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -estilben-2,2'-disulfónico y este compuesto se aciló entonces con cloruro benzoílico en piridina.

El medio de blanqueo denominado con f)

20. se había obtenido de la manera siguiente:

Acido 4-o-anisoilamino-4'-amino-estilben-2,2'-disulfónico se diazotó en la forma usual y la suspensión diazo ácida obtenida se mezcló a 15°C y un valor pH de aprox. 4 con una suspensión acuosa de cantidades equimolares de nitroacetaldoxima. Terminada

25. la copulación se aspiró en compuesto azo formado y en la forma descrita en el ejemplo 1 se transformó a través de la sal sódica del ácido 4-o-anisoil-amino-4'- $\overline{4}$ -nitro-1,2,3-triazolil-(2) $\overline{7}$ -estilben-2,2'-

30. disulfónico en la sal sódica del ácido 4-o-anisoil-



amino-4'-[4-amino-1,2,3-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-disulfónico y este compuesto se aciló entonces con cloruro benzóico en piridina.

EJEMPLO 6 -

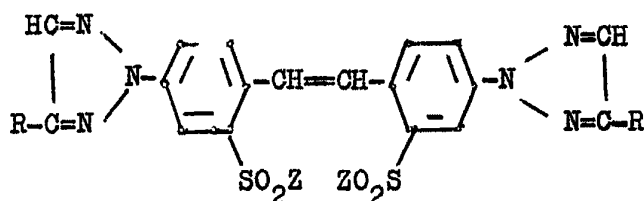
5. 65 partes en peso de cloruro polivinílico obtenido por polimerización de emulsión, con un valor K de 72-74, 35 partes en peso de dioctilftalato, 2 partes en peso de un estabilizador estannoso orgánico, usual en el mercado, 1 parte en peso de dióxido de titanio (rutilo) y 0,1 parte en peso de amida 4,4'-bis-[4-isobutiramido-1,2,3-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-bis-sulfoética, como medio de blanqueo, se laminan sobre el cilindro caliente con reducida fricción a 165°C durante unos 5 minutos con el intersticio de tablabajo distintas aberturas y la piel obtenida se lamina en una caladra de cuatro cilindros a un folio de un grosor de unos 300 μ . El folio muestra entonces un fuerte blanqueo.
- 10.
- 15.
20. El medio de blanqueo empleado se había obtenido de la manera siguiente:
- 456 g de la sal sódica descrita en el ejemplo 1 del ácido 4,4'-bis-[4-nitro-1,2,3-triazolil-(2)]-estilben-2,2'-disulfónico se introdujeron en una mezcla de 2 l de oxiclорuro de fósforo y 400 g de pentacloruro de fósforo; después se calentó la mezcla agitando hasta que comenzó a hervir el oxiclорuro de fósforo y después de 4 horas a esta temperatura se agitó. Terminado el desarrollo de clorohidrógeno se destiló el ox-
- 25.
- 30.

321562



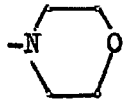

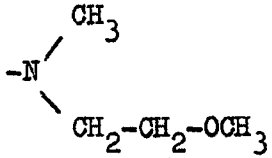
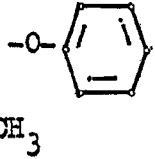
-13-

5. cloruro de fósforo bajo presión reducida y el residuo se agitó y mezcló con agua fría. El cloruro 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -nitro-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-disulfo amarillo así obtenido se aspiró, se lavó con agua libre de ácido y la solución de etilamina acuosa en exceso se agitó durante unas 4 horas a 40°C. La nitro-sulfonamida formada se aspiró, después se lavó, se disolvió en formamida dimetílica y con hidrógeno en presencia de catalizador de níquel Rahey se redujo al amino-sulfonamida. Después de retirar el catalizador y después de agregar piridina se aciló este compuesto sin aislamiento intermedio con cloruro del ácido isobutírico. Tan pronto como no se pudieron demostrar más grupos amino libres se concentró la solución por evaporación. Finalmente se precipitó la amida 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -isobutiramido-1,2,3-triazolil-(2) $\sqrt{7}$ -estilben-2,2'-bis-sulfoética formada mediante goteado de agua y se limpió recristalizando en formamida dimetílica.
- 10.
- 15.
20. Empleando en lugar del medio de blanqueo arriba mencionado uno de los compuestos indicados a continuación bajo a) hasta m) se logran asimismo fuertes efectos de blanqueo.
- Estos compuestos corresponden a la fórmula general
- 25.





en la cual R y Z tienen cada vez el significado indicado a continuación:

	R	Z
5.	a) $\text{CH}_3\text{-CONH-}$	$\text{-NH-C}_2\text{H}_5$
	b) $\text{CH}_3\text{-CONH-}$	$\text{-N(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)}_2$
	c) $\text{CH}_3\text{-CONH-}$	
	d) $\text{CH}_3\text{-CONH-}$	-O- 
10.	e) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CONH-}$	$\text{-NH-C}_2\text{H}_5$
	f) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CONH-}$	$\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
	g) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-CONH-}$	$\text{-N(C}_3\text{H}_7)_2$
	h) $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{-CONH-}$	$\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-OCH}_3$
	i) $\text{iso-C}_3\text{H}_7\text{-CONH-}$	$\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-COOH}$
	k) $(\text{CH}_3)_3\text{C-CONH-}$	$\text{-N(C}_2\text{H}_5)_2$
	l) $(\text{CH}_3)_3\text{C-CONH-}$	
15.	m) $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CONH-}$	-O- 

Estos medios de blanqueo se pueden obtener reaccionando el cloruro 4,4'-bis- $\sqrt{4}$ -nitro-1,2,3-triazolil-(2)-estilben-2,2'-disulfo primeramente como descrito con la amina o alcalifenolato que entra en consideración, a continuación reduciendo

el radical nitro al radical amino y acilando éste con el correspondiente cloruro de ácido ó anhídrido de ácido.

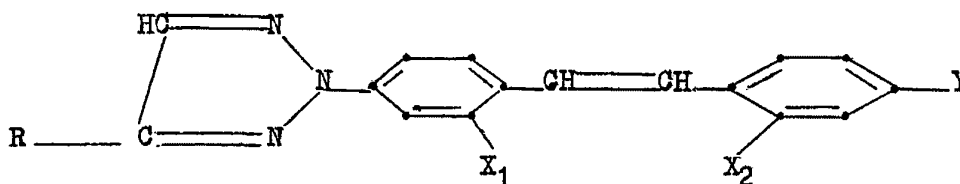
N O T A

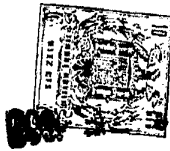


5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 44.918 IVc/81, de 9 de enero de 1.965 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que concenden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PERFECCIONA MIENTOS EN LA PREPARACION DE UN BAÑO PARA EL BLANQUEO DE COMPUESTOS ORGANICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.

1ª.- Perfeccionamientos en la preparación de un baño para el blanqueo de compuestos orgánicos, caracterizados porque comprenden adiconar a un baño de blanqueo un compuesto fluorescente azul del v-trizolil-(2)-estilbenc de fórmula:

25.





- en la cual R significa hidrógeno, halógeno, ciano o un radical amino acilado, mientras que X_1 y X_2 independientes entre sí significan hidrógeno, un radical que los hace solubles, un radical sulfonamida, un radical éster del ácido sulfónico, un radical carboxilamida, un radical éster del ácido carboxílico, un radical alquil- ó arilsulfónico ó ciano e Y significa hidrógeno, halógeno, ciano, un radical amino acilado ó un radical v-triazolílico, en caso dado sustituido.
- 5.
- 10.

2ª.- "Perfeccionamientos en la preparación de un baño para el blanqueo de compuestos orgánicos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Fernando F. Hernández Ruiz