



333.514

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACLARADORES OPTICOS DE LA SERIE ESTILBENICA", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY, residente en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a nuevos aclaradores ópticos de la serie estilbénica, a un procedimiento para su preparación y asimismo a los detergentes y baños de lavado preparados con ellos que contienen sustancias de actividad detersoria, aclaradores de este invento y, eventualmente, agentes desprendedores de cloro. El invento se refiere además al empleo de las nuevas materias y composiciones de materia en la aclaración óptica de material fibroso de celulosa, en particular algodón, o de poliamida sintética, como nilón o perlón, y asimismo, como artículo
- 5.
- 10.

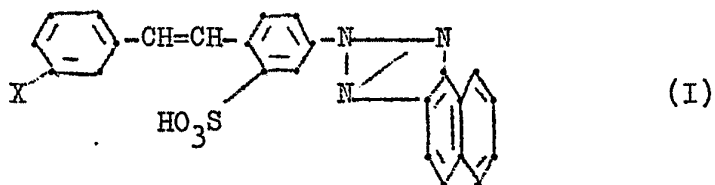
**POOR
QUALITY**



industrial, al material fibroso que contenga aclaradores de este invento.

Se ha descubierto que se obtienen valiosos aclaradores ópticos de la serie estilbénica si se copula el compuesto diazónico de un ácido 4-amino-3'-halogen-estilben-2-sulfónico con 2-aminonaftalina, insulfonada o sulfonada en posición 1, y se oxida el colorante o-amino-azoico obtenido, convirtiéndolo en un compuesto de la fórmula

10.



15.

en la que

X significa halógeno hasta el número atómico 17, pero, en particular, cloro.

20.

Los ácidos 4-amino-3'-halogen-estilben-2-sulfónicos utilizables como materias de partida se obtie-



= 3 =

- nen, por ejemplo, por condensación de 3-halogen-benzalde-
hido con éster fenílico de ácido 4-nitro-toluen-2-sulfó-
nico, para formar éster fenílico de ácido 4-nitro-3'-
-halogen-estilben-2-sulfónico, saponificación del grupo
5. de éster fenílico de ácido sulfónico y reducción del grupo
nitro por métodos ya de sí conocidos.

El componente diazoico preferido es el ácido
4-amino-3'-cloro-estilben-2-sulfónico.

- La copulación del ácido 4-amino-3'-halogen-
10. estilben-2-sulfónico, diazoado, con los componentes de
copulación acordos con la definición se efectúa por méto-
dos conocidos, ventajosamente en solución acuosa de piri-
dina. La oxidación del colorante o-aminoazoico para con-
vertirlo en el compuesto naftotriqzólico de la fórmula I
15. se efectúa ventajosamente con aire, en presencia de sales
de cobre bivalente.

- Los nuevos aclaradores ópticos de la fórmula
I confieren al material fibroso tratado con ellos un matiz
blanco de viso rojizo. A este viso rojizo deben la propie-
20. dad de compensar muy eficazmente el amarilleo de las fibras
de poliamida sintética y de celulosa natural o regenerada,
amarilleo que se acentúa con los lavados repetidos.

Los lavados repetidos de los géneros textiles



- hechos de estas fibras en los baños de lavado que contienen los nuevos aclaradores, y también la dosificación relativamente elevada de los matizadores de blanco, dan efectos de blancura cada vez más brillantes, mientras que
5. los aclaradores ópticos conocidos de constitución semejante dan en estas condiciones efectos de un viso verdoso cada vez más subido, hasta que al final la matización blanca queda recubierta y resulta ineficaz.
10. Otra ventaja de los compuestos de este invento consiste en su compatibilidad con la mayoría de los detergentes utilizados en la actualidad y en su resistencia a los agentes blanqueadores, en especial a los agentes desprendedores de cloro activo. De ahí que los nuevos matizadores de blanco de la fórmula I sean aptos para emplear
15. en los baños de lavado que contienen agentes desprendedores de cloro activo. En concepto de agentes desprendedores de cloro activo entran aquí en consideración, por ejemplo, las sales solubles en agua del ácido hipocloroso, como el hipoclorito lítico, sódico o potásico, los di- y tri-clorocianuratos, las imidas de ácido N-cloro-dicarboxílico, como la N-cloro-succinimida o la N-cloro-malonimida, o
20. las clorohidantoínas, como la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína. Dichos baños de lavado pueden contener detergentes ionoides, por ejemplo jabones, sales solubles de
25. sulfatos de alcoholes grasos superiores, de ácidos aril-



- sulfónicos superiores y/o polialkilsustituídos, de ésteres de ácido sulfocarboxílico y alcoholes medianos hasta superiores, de ácidos alcanoilaminoalquílicos, alcanoilaminoarilcarboxílicos o -sulfónicos superiores o de sulfatos glicerínicos de ácido graso; o no ionoides, como éteres alquilfenolpoliglicólicos superiores. El baño de lavado puede contener al mismo tiempo las materias de relleno o coadyuvantes usuales, por ejemplo sales inorgánicas, como cloruro o sulfato sódicos, pirofosfatos, polifosfatos o polimetafosfatos alcalinos, silicatos alcalinos o alcalinotérreos, carbonatos, boratos o perboratos alcalinos y asimismo sales alcalinas de las carboximetilcelulosas, estabilizadores de la espuma, como alcanolamidas de ácidos grasos superiores, o complexonas, como sales solubles del ácido etilendiamintetraacético.
- 5.
- 15.
- 15.

El contenido de aclaradores de la fórmula I conformes a este invento que se prefiere en los baños de lavado es, según el número de lavados y la relación de líquido de 1 baño de lavado, de 0,005 a 0,1% respecto al material que se ha de aclarar (o respectivamente de 0,001 a 0,5 g por litro del baño de lavado). El contenido de agente desprendedor de cloro corresponde de preferencia a 0,1-0,8 g de cloro activo por litro de baño de lavado.

20.



vado.

Estos baños de lavado, a causa de la buena estabilidad del aclarador de la fórmula I contenido en ellos, tienen resistencia relativamente buena frente al cloro activo, aún a temperatura elevada. En consecuencia, son utilizables tanto a las temperaturas suaves del lavado a mano (es decir, 30 a 40°C) como a temperaturas más altas, hasta 80°C.

Los nuevos aclaradores de la fórmula I pueden emplearse también para aclarar detergentes. Para ello se los incorpora de conveniencia en forma de sus soluciones en disolventes orgánicos neutros, miscibles con el agua y/o de fácil volatilidad, como alcoholes inferiores, alcoxialcoholes inferiores o cetonas alifáticas inferiores, a los detergentes destinados a la preparación de baños de lavado. Pero también pueden mezclarse a los detergentes como aclaradores en forma sólida finamente dividida, por sí solos o en mezcla con dispersantes. Por ejemplo, se los puede mixturar, amasar o moler con las sustancias de actividad deterdorsoria y luego incorporar las materias de relleno o coadyuvantes usuales. Los aclaradores se deslíen, por ejemplo, con las sustancias de actividad deterdorsoria, las materias coadyuvantes y de relleno y agua, formando una papilla, y luego se rocía ésta en el secador de pulverización. También se puede mezclar los nuevos acla-



= 7 =

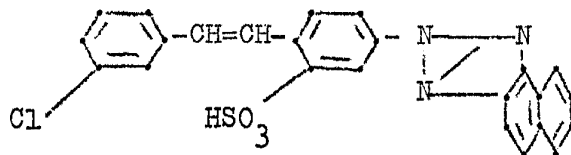
radores de la fórmula I a detergentes listos, por ejemplo rociando sobre los detergentes secos, mantenidos en movimiento, una solución de los aclaradores en un disolvente orgánico de fácil volatilidad y/o soluble en agua.

5. Tales detergentes provistos de aclarador óptico de la fórmula I tienen, en comparación con los detergentes desprovistos de aclarador, un aspecto de blancura muy mejorado a la luz del día.

10. Los ejemplos que siguen ilustran el invento. En estos ejemplos, las temperaturas están indicadas en grados centígrados y las partes significan, cuando no se indica otra cosa, partes en peso.

EJEMPLO 1.

15.



20. Se diazoa indirectamente una solución de la sal sódica de 31,0 g de ácido 4-amino-3'-cloro-estilben-2-sulfónico y 7,0 g de nitrito sódico en 800 cc de agua, a temperatura de 8 a 10°, por introducción en una solución de 12,8 g de ácido clorhídrico en 120 cc de agua. Luego,



= 8 =

- a temperatura de 5 a 10° y en el curso de 2 a 4 horas, se añade la suspensión del compuesto diazoico a una solución de 22,7 g de ácido 2-amino-naftalin-1-sulfónico en una mezcla de 900 g de piridina técnica y 50 g de agua. Terminada la copulación, se agita la mezcla todavía por breve tiempo. Luego se añaden a la mezcla reaccional una solución acuosa al 30% de 14,4 g de hidróxido sódico, hasta un pH de 11, y a continuación 200 g de cloruro sódico. Después de breve reposo, se separan las dos capas que se han originado, se añade a la solución piridínica de colorante una solución de 2,5 g de sulfato de cobre, cristalizado, en 100 cc de agua y 10 g de monoctanolamida, y a temperatura de 90 a 95° y con agitación rápida, se la oxida por insuflación de aire, para formar el compuesto naftotriazólico de la fórmula que encabeza este ejemplo. Después de la desaparición del colorante o-aminoazoico rojo, se precipitan las sales de cobre por adición de un poco de sulfuro sódico en exceso y se separa el sulfuro de cobre por filtración clarificadora de la solución, caliente a temperatura de ebullición. Se hace luego hervir la solución hidropiridínica del triazol por introducción directa de vapor de agua, se la trata con 5 g de hidrosulfito sódico y a continuación se destila la piridina por medio de vapor de agua. Tan pronto como se ha precipitado la mayor parte del compuesto triazólico bruto, se interrumpe la destilación con vapor de agua, se enfría un poco la mez-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- cla, se separa por succión la masa cristalina y se la lava bien con agua caliente. Para purificarlo todavía más, se disuelve el producto bruto, con adición de un poco de lejía de sosa cáustica, en piridina técnica acuosa al 70 % aproximadamente, con ligero reflujo, y se filtra para clarificar. Se enfría el filtrado hasta la temperatura ambiente, se separa por filtración el producto que ha cristalizado, se suspende éste con un poco de lejía de sosa cáustica y agua y se le destila una vez más con vapor de agua, para eliminar la piridina sobrante. Después de la eliminación de la piridina, se enfría la mezcla, se separa el precipitado por filtración en caliente y se le lava con agua caliente sobre el filtro de succión. El producto obtenido de este modo se agita durante 30 minutos en etanol al 96%, a temperatura de reflujo, se enfría, se filtra por succión, se lava bien con un poco de etanol sobre el filtro de succión y se seca en vacío, a temperatura de 120 a 125°.

- El compuesto naftotriazólico purificado debe examinarse en busca de un eventual contenido de impurezas colorantes. 200 mg del producto, disueltos en 10 g de dimetilformamida, deben dar una solución incolora a la luz del día desprovista de radiaciones ultravioleta. Si la solución tiene viso amarillento, hay que repetir las operaciones de purificación que acaban de describirse.

Se obtiene la sal sódica del ácido 2'-(3'''-cloro-estilbil-4'')-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-



sulfónico de la fórmula anterior, en forma de un polvo pálido, ligeramente amarillento, con punto de fusión superior a 300°.

- Este compuesto es un valiosos aclarador para
5. las fibras de celulosa, las fibras de poliamida sintética, los polvos de jabón y los detergentes. Además de tener buena solidez frente al lavado y a la luz, se distingue por excelente resistencia al cloro y al clorito sobre los substratos, en los baños y en las mezclas pulverulentas.
- 10.

Este compuesto es particularmente apto para el empleo en detergentes y agentes de lavado que eventualmente contienen cloro activo.

15. Se obtiene el mismo compuesto si, en este ejemplo, se reemplaza el ácido 2-amino-naftalin-1-sulfónico por 14,5 g de 2-amino-naftalina y se actúa en lo demás igual que en el ejemplo.

20. Si en lugar de los 31,0 g de ácidos 4-amino-3'-cloro-estilben-2-sulfónico se emplea una cantidad equimolar de ácido 4-amino-3'-fluoro-estilben-2-sulfónico y se procede en lo demás tal como se ha indicado en el ejemplo, se obtiene la sal sódica del ácido 2-(3''-fluoro-estilbil-4'')-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-sulfónico,
25. el cual proporciona efectos de aclaración semejantes.



EJEMPLO 2.

- En 200 cc de un baño de lavado que contiene 1,2 g. de un detergente compuesto por 15,2 partes de dodecibencensulfonato sódico, 3,8 partes de dodecilsulfato sódico, 24,6 partes de tripolifosfato sódico, 7,6 partes de pirofosfato tetrasódico, 4,8 partes de silicato sódico, 1,9 partes de silicato magnésico, 5,0 partes de carbonato sódico, 1,4 partes de carboximetilcelulosa, 0,3 partes de sodio etilendiamin-tetraacético y 34,4 partes de sulfato sódico, así como 0,00125 g de aclarador del ejemplo 1, se introducen a temperatura de 55° 10 g de un tejido de algodón no tratado y se lava durante 15 minutos. A continuación se enjuaga el tejido, primeramente con agua tibia y luego con agua fría, y se le seca. El tejido de algodón así tratado presenta a la luz del día un bello efecto blanco. Si este tejido de algodón se somete, como es la práctica doméstica, a ulteriores lavados con el baño indicado antes y siguiendo en lo demás el mismo método, puede comprobarse la buena estructuración del tono blanco sobre el material lavado. Comparando con la escala de blancura descrita en "SVF, Fachorgan für Textilveredlung" 19 (6), pág. 480 (1964), se deducen los resultados siguientes:

= 12 =



Número de lavados:	1	2	4	8	15	20	25
Grado de blancura:	165	175	190	200+	200+	205	205

Se obtienen efectos de blancura semejantes

5. si en este ejemplo se actúa con 0,00117 g del agente aclarador, a temperatura de lavado de 92° y, en lo demás, por el mismo procedimiento que se ha expuesto.

Si en lugar del aclarador óptico de la fórmula indicada antes se emplea el correspondiente análogo

10. florado, se obtienen, procediendo en lo demás de la misma manera que se ha expuesto en el ejemplo, efectos de blancura semejantes.

EJEMPLO 3.

15. A un baño de lavado que contiene 0,8 g de un detergente compuesto por 8 partes de dodecilsulfato sódico, 11 partes de dodecibencensulfonato sódico, 11 partes de tripolifosfato sódico, 17 partes de pirofosfato sódico,

20. 4,5 partes de silicato sódico, 1,8 partes de carboximetilcelulosa, 37 partes de sulfato sódico, 8 partes de perborato sódico y 1,7 partes de agua, así como 0,000835



- g de aclarador del ejemplo 1, en 200 cc de agua, se añaden, a temperatura de 55°, 0,12 g de cloro activo en forma de solución acuosa de hipoclorito sódico. Se deja reposar el baño de lavado durante 5 minutos y luego se lavan con él, a 55° y durante 15 minutos, 10 g de tejido de algodón. Se enjuaga este tejido primeramente con agua fría y luego, a la temperatura ambiente y durante 5 minutos, con un baño descolorador que contiene 0,2 g de bisulfito sódico en 200 cc de agua. y a continuación se le enjuaga otra vez con agua fría y se lo seca. El tejido de algodón así tratado aparece a la luz del día intensamente aclarado.
- 5.
- 10.

- Si se lava varias veces con este baño de lavado algodón sin tratar, puede comprobarse una notable estructuración del tono de blancura sobre el material lavado.
- 15.

EJEMPLO 4.

- En 300 cc de un baño de lavado que contiene 1,2 g de un detergente compuesto por 15,2 partes de dodecilsulfonato sódico, 3,8 partes de dodecilsulfato sódico, 24,6 partes de tripolifosfato sódico, 7,6 partes de pirofosfato tetrasódico, 4,8 partes de silicato sódico, 1,9 partes de silicato magnésico, 5,0 partes de carbonato sódico, 1,4 partes de carboximetilcelulosa, 0,3 partes de sodio etilendiamin-tetraacético y 34,4 partes de sul-
- 20.
- 25.



fato sódico, así como 0,00076 g de aclarador del ejemplo 1, se introducen, a temperatura de 35°, 10 g de tejido de nilón no tratado, que se lavan durante 15 minutos. A continuación se enjuaga el tejido, primeramente con agua tibia y luego con agua fría, y se le seca. El tejido de nilón así lavado tiene a la luz del día un bello efecto de blancura.

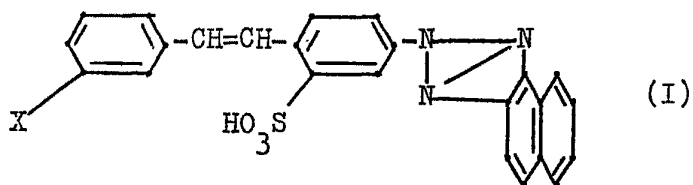


N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 13.149/65 del 23 de septiembre de 1965:

5. 1. Procedimiento para la preparación de aclaradores ópticos de la serie estilbénica, caracterizado por copularse el compuesto diazónico de un ácido 4-amino-3'-halogeno-estilben-2-sulfónico con 2-aminonaftalina insulfonada, o sulfonada en posición 1, y oxidarse el colorante o-aminoazoico obtenido, para formar un compuesto de la fórmula I

10.



en la que X significa halógeno hasta el número atómico 17, inclusive.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo del compuesto diazónico del ácido 4-amino-3'-cloro-estilben-2-sulfónico.

= 16 =



3. Procedimiento para la preparación de aclaradores ópticos de la serie estilbénica.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 16 hojas, foliadas y escritas por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 22 de septiembre de 1966

p.a.

JAIMÉ ISERS

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ