



Case 2255 +

337.515

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O 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 la-
vado preparados con ellos que contienen substancias de ac-
5. tividad detersoria, aclaradores según este invento, y,
eventualmente, agentes desprendedores de cloro. El invento
se refiere además al empleo de las nuevas materias y com-
posiciones de materia en la aclaración óptica de material
fibroso de celulosa, en particular algodón, y asimismo,

**POOR
QUALITY**

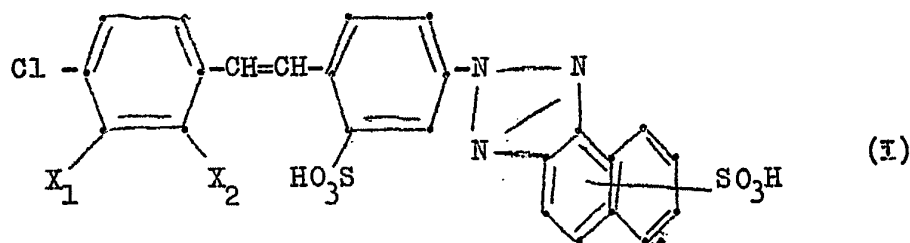


como artículo industrial, al material fibroso que contenga aclaradores según este invento.

Se ha descubierto que se obtienen valiosos aclaradores ópticos de la serie estilbénica si se copula

5. el compuesto diazónico del ácido 4-amino-2',4' - o - 3',4'-dicloro-estilben-2-sulfónico con un ácido aminonaftalíneo sulfónico que copule en posición vecina al grupo amínico y que, efectuada la copulación, contenga todavía un grupo de ácido sulfónico y se oxida el colorante o-aminoazoico obtenido, convirtiéndolo en un compuesto de la fórmula I
- 10.

15.



en la que, de los símbolos X_1 y X_2 , una X significa hidrógeno y la otra significa cloro.

20. Para la aclaración en baño acuoso se emplean ácidos di-sulfónicos de la fórmula I, en particular en forma de sus sales con cationes monovalentes y preferentemente en forma de sal alcalina o amónica.



El ácido 4-amino-2',4'- o -3',4'-dicloro-estilben-2-sulfónico utilizado como material de partida se obtiene, por ejemplo, mediante condensación de 2,4- o respectivamente 3,4-diclorobenzaldehído con éster fenílico de ácido 4-nitro-toluen-2-sulfónico, saponificación del grupo de éster fenílico de ácido sulfónico y reducción del ácido 4-nitro-2',4' - o respectivamente -3',4'-dicloro-estilben-2-sulfónico obtenido, según métodos conocidos.

En calidad de componentes de copulación entran preferentemente en consideración el ácido 1-amino-naftalin-4-sulfónico o el ácido 2-aminonaftalin-4-, -5-, -6- o -7-sulfónico.

La copulación del ácido 4-amino-2',4' - o respectivamente -3',4'-dicloro-estilben-2-sulfónico, diazoado, con el ácido aminonaftalinsulfónico acorde con la definición se efectúa por métodos conocidos, ventajosamente en solución acuosoalcalina, en cuyo caso se ajusta la alcalinidad con hidróxidos, carbonatos o sales alcalinas de ácidos grasos inferiores o de bases de nitrógeno terciarias, como la piridina. La oxidación del colorante o-aminoazoico para convertirlo en el compuesto naftotriazólico de la fórmula I se efectúa, por ejemplo, con aire, en presencia de sales de cobre bivalente (principalmente sulfato de cobre) como catalizador.

Los nuevos compuestos de la fórmula I imparten al material de celulosa tratado con ellos un aspecto



- atractivo de blanor puro. Superan a los aclaradores ópticos de constitución semejante conocidos antes por su mejor grado de blancura y su resistencia, mucho más alta, a los agentes desprendedores de cloro activo.
5. Esto afecta particularmente al ácido 2-(3'',4''-di-cloro-estilbil-4'')-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2'',5'-di-sulfónico, por lo cual se da preferencia a este compuesto. Los nuevos compuestos de la fórmula I son por lo tanto particularmente aptos para emplear en baños de lavado que, junto a sustancias de actividad deterdorsoria, contengan agentes desprendedores de cloro. En concepto de agentes desprendedores de cloro 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, la N-cloro-succinimida o la N-cloro-malonimida, o las clorohidrantoínas, como la 1,3-dicloro-5,5-dimetil-hidantoína. En concepto de sustancias de actividad deterdorsoria dichos baños de lavado contienen, por ejemplo, sustancias ionoides, por ejemplo jabones, sales solubles de sulfatos de alcoholes grasos superiores, de ácidos arilsulfónicos superiores y/o polialquilsubstituidos, de ésteres de ácidos sulfocarboxílico y alcoholes medianos hasta superiores, de ácidos alcancilaminoalquil- o
 10. -aminoaril-carboxílicos o -sulfónicos superiores o de
 - 15.
 - 20.
 - 25.



- 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 auxiliares usuales, por ejemplo sales inorgánicas, como el sulfato sódico, poli- y polimeta-fosfatos alcalinos, silicatos alcalinos, boratos 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.
- 10.

- En los baños de lavado preferidos, el contenido de aclarador de la fórmula I conforme a este invento es, según el número de lavados y la relación de líquido del baño, es aproximadamente de 0,005 a 0,1% respecto al material que se ha de aclarar (o respectivamente de 0,001 a 0,05 g por litro del baño de lavado): mientras que el contenido de agente desprendedor de cloro debe corresponder preferentemente a 0,1-0,8 g de cloro activo por litro de baño de lavado.
- 15.

- Estos baños de lavado, a causa de la buena estabilidad del aclarador de la fórmula I contenido en ellos, tiene resistencia relativamente buena al cloro activo, aún a temperatura elevada. En consecuencia, son utilizables tanto a las temperaturas más suaves del lavado
- 20.



a mano (es decir, 30 a 40° C) como a las temperaturas más altas, hasta 80° C.

- Los nuevos aclaradores de la fórmula I pueden emplearse también para aclarar detergentes. Para ello se
5. los incorpora convenientemente 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 agentes detergentes destinados a la preparación de
 10. baños de lavado. Pero también pueden mezclarse a las sustancias detersorias como aclaradores en forma sólida finamente dividida, por si solos o en mezcla con dispersantes. Por ejemplo, se los puede mezclar, amasar o moler con las sustancias de actividad detersoria luego incorporar
 15. las materias auxiliares o de relleno usuales. Los aclaradores se deslíen, por ejemplo, con las sustancias de actividad detersoria, las materias auxiliares y de relleno y agua, formando una papilla, y luego se rocía ésta en el secador de pulverización. También se puede
 20. mezclar los nuevos aclaradores 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. Tales detergentes provistos de acla-
 25. rador 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.

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.

5.

EJEMPLO 1

- Se disuelven neutralmente 34,4 g de ácido 4-amino-3',4'-dicloro-estilben-2-sulfónico en 800 cc de agua con lejía de sosa cáustica. Se añaden a esta solución 7,0 g de nitrito sódico y se instila la mezcla, agitando bien y a temperatura de 8 a 10^o, en una solución de 12,8 g de ácido clorhídrico en 100 cc de agua. A continuación se agita el conjunto a 8-10^o durante 30 minutos todavía, se elimina el nitrito sobrante con un poco de ácido sulfamínico y se añade la suspensión diazoica, a temperatura de 2 a 5^o, a una solución de 22,4 g de ácido 2-aminonafalín-5-sulfónico, 4,1 g de hidróxido sódico y 25 g de acetato sódico cristalizado, en 600 cc de agua, en el curso de 1 a 2 horas. Terminada la copulación, se precipita por completo el colorante o-amino-azoico por adición de 140 g de cloruro sódico, se le separa por filtración y se le lava con una solución al 10% de cloruro sódico. Se disuelve luego el colorante húmedo en 1000 cc de piri-
- 10.
- 15.
- 20.



- dina técnica al 50%, acuosa, y se trata la solución con una solución de 2,5 g de sulfato de cobre, cristalizado, en 100 cc de agua y 10 g de monoetanolamina. A continuación se oxida el colorante o-aminoazoico por introducción de una intensa corriente de aire, a temperatura de 92 a 95°, para formar el compuesto naftotriazólico. Una vez que se ha desvanecido el color rojo del colorante o-aminoazoico, se trata la solución con un poco de sulfuro sódico en exceso, se la separa del sulfuro de cobre precipitado, por medio de filtración clarificadora, y de la solución obtenida, después de añadir 10 g de hidrosulfito sódico, se separa por completo la piridina, con un pH de 10 a 11, por medio de destilación con vapor de agua. Luego se precipita completamente el producto bruto por salificación con 20 de cloruro sódico, se le enfría hasta la temperatura ambiente, se le separa por filtración y se le lava con solución saturada de cloruro sódico. Para ulterior purificación, se recristaliza el compuesto en piridina acuosa técnica, al 50-70% aproximadamente, y luego se le suspende en etanol, se le agita breve tiempo en reflujo, se le enfría, se le separa por filtración y se le seca en vacío a 120-125°.

- Se obtiene la sal disódica del ácido 2-(3''', 4'''-dicloro-estilbil-4'')-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-soluble en agua y de punto de fusión superior a 300°.

El compuesto obtenido es un valioso agente



- aclarador de las fibras de celulosa, el jabón, los polvos de jabón y los detergentes, que presenta sobre el substrato, en baños o en polvos, y asimismo en mezclas de sales de blanqueo desprendedoras de cloro activo, excelente estabilidad frente al cloro activo y los cloritos.
5. Se obtienen compuestos de propiedades semejantes y en parte de matiz algo diferente, si en este ejemplo se reemplaza el ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico por cantidades iguales de ácido 2-amino-naftalin-6- o -7-sulfónico o respectivamente ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico; resulta en este caso la sal disódica del ácido 2-(3'',4''-dicloro-estilbil-4'')-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2''-6''- o respectivamente -2'',7''- o respectivamente -2'',4''-disulfónico, en forma de polvo de color amarillento a débilmente amarillento y punto de fusión superior a 300°.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 2

- Se diazoa indirectamente una solución de la sal sódica de 34,4 g de ácido 4-amino-2',4'-dicloroestilben-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 100 cc de agua, luego, 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 22,4 g de ácido 2-aminonaftalin-5-sulfó-
- 20.
- 25.



- nico en 1000 cc de piridina técnica al 50% aproximadamente, acuosa. Terminada la reacción de copulación, se agita el conjunto durante breve tiempo todavía, se ajusta la mezcla reaccional a pH de 10-11 por adición de hidróxido sódico acuoso y se la trata con cloruro sódico, lo que produce la separación en dos capas. Se separa de la capa acuosa la capa piridínica, que contiene el colorante o-aminoazoico, de la trata con volúmenes iguales de agua y de la solución de 2,5 g de sulfato de cobre, cristalizado, en 100 cc de agua y 10 g de monoetanolamina y a continuación se transforma el colorante, con aire y de la manera descrita en el Ejemplo 1, en el compuesto naf-totrazólico. Luego se efectúa la eliminación de la sal de cobre y la purificación del producto bruto tal como se ha expuesto en el Ejemplo 1.
5. 10. 15.

- Se obtiene la sal disódica del ácido 2-(2''', 4'''-dicloro-estilbil-4'')-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2'',5'-disulfónico, en forma de polvo amarillento, de buena solubilidad en agua y de punto de fusión superior a 300°.
- 20.

- El compuesto obtenido es un valioso agente aclarador de las fibras de celulosa, el jabón, los polvos de jabón, y los detergentes. Sobre el material de algodón, en baños y en polvos, presenta excelente estabilidad frente al cloro activo y los cloritos.
- 25.



- Se obtienen compuestos de propiedades semejantes y matiz algo diferente en parte, si en este ejemplo se reemplaza el ácido 2-aminonaftalín-5-sulfónico por las mismas cantidades de ácido 2-aminonaftalín-6-sulfónico o respectivamente ácido 1-aminonaftalín-4-sulfónico; en este caso resulta la sal disódica del ácido 2-(2'',4''-dicloro-estilbil-4'')-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2'',6''-disulfónico o respectivamente -2'',4''-disulfónico, en forma de polvo de color amarillento a débilmente amarillento y punto de fusión superior a 300°.

EJEMPLO 3

- 0,5 g de una mezcla de sales de blanqueo recién preparada, que contiene una mezcla de 85% de tripolifosfato sódico y 15% de dicloroisocianurato sódico, así como 0,001 g de sal disódica del ácido 2-(3'',4''-dicloro-estilbil-4'')-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2'',5''-disulfónico según el Ejemplo 1, como aclarador óptico, se recubren en un aparato de lavado con 100 cc de agua fría y en este baño de blanqueo se introduce inmediatamente un tejido de algodón de 3,3 g de peso. Luego se calienta al baño a temperatura durante 15 minutos. Terminado el lavado, se enjuaga bien el género, primeramente con agua tibia, y luego con agua fría, y a continuación se le seca en un bastidor. El género así tratado está, en comparación con el material no sometido a tratamiento, intensamente aclarado. Comparando con la escala de blancura



que se describe en "SVF, Fachorgan Für Textilveredelung" 19, (6), pág. 480 (1964), se deduce un grado de blancura de 135.

- Si en lugar de la mezcla de sales de blanqueo recién preparada que se ha empleado antes se emplea una mezcla de sales de blanqueo de la misma composición y preparación, pero que se ha guardado cierto tiempo a temperatura de 28 a 30° en un frasco herméticamente cerrado, y se procede en lo demás según el método que se ha descrito antes, se obtienen los efectos de aclaración que se reseñan en la sinopsis tubular que sigue.

Tiempo de almacenamiento (días)	0	4	8	16	32	64
Grado de blancura	135	135	130	125	120	110

15. El aclarador en cuestión muestra por lo tanto, durante todo el periodo de almacenamiento, un efecto de aclaración que sólo desciende débilmente, mientras que los compuestos de constitución semejante que antes se conocían, o bien se descomponen por completo, o bien sólo dan efectos débiles. La determinaciones analítica del contenido de cloro activo de dichas mezclas de sales de blanqueo demostró que el contenido de cloro activo se había mantenido prácticamente constante durante toda la du-



ración de la prueba.

Preparación de la mezcla de sales de blanqueo:

- Se muelen en una mezcladora 0,2 g del aclarador citado antes con 83 g de tripolifosfato sódico y el polvo obtenido se guarda en un secador, con exclusión de la luz, a la temperatura ambiente y a 90% de humedad, hasta constancia de peso. Se absorbe así alrededor del 3% de agua. El tripolifosfato sodico provisto de aclarador, así acondicionado, se mezcla bien con dicloroisocianurato sódico en la proporción ponderal de 85:15. La mezcla de sales de blanqueo así obtenida se emplea en parte inmediatamente y en parte se guarda en frascos cerrados herméticamente, con exclusión de la luz y a temperatura de 28 a 30°, y se emplea para blanquear de acuerdo con la sinopsis tubular que se ha expuesto antes.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 4.

- A base de 0,5 g de una mezcla de sales de blanqueo recién preparada, que contiene una mezcla de 86,8% de tripolifosfato sódico y 13,2% de dicloroisocianurato sódico, así como 0,001 g de sal disódica del ácido 2-(2',4'-dicloro-estilbil-4")-(nafto-1',2":4,5)-1,2,3-triazol-2",5'-disulfónico según el Ejemplo 2, en concepto de aclarador óptico, se prepara un baño de blanqueo de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 3. El baño de lavado así obtenido se utiliza, conforme a las
- 20.
- 25.



indicaciones del Ejemplo 3, para lavar géneros de algodón, efectuando la operación a temperatura de 60° y durante 20 minutos. El género así tratado está, en comparación con el materialno sometido a tratamiento, intensamente aclarado.

5.

Si la mezcla anterior de sales de blanqueo se guarda a 65% de humedad relativa y temperatura de 20° y luego se emplea para lavar género de algodón en períodos de tiempo determinados, tal como se ha descrito en el Ejemplo 3 y procediendo en los demás según el mismo método que entonces, se obtienen los efectos de aclaración resumidos en la tabla que sigue.

10.

Tiempo de almacenamiento (días) :	0	4	8	16	32	64
Grado de blancura:	150	145	140	145	145	145

15.

Preparación de la mezcla de sales de blanqueo:

20.

Se mezclan bien, por medio de un agitador, 42,5 g de tripolifosfato sódico, 42,5 cc de agua y 0,085 g del aclarador citado antes, y la papilla así obtenida se seca a temperatura de 80°, hasta alcanzar el peso original de las substancias sólidas, se pulveriza rápidamente y a continuación se separan las partículas groseras y las



- más finas valiéndose de tamices de 20 y 60 mallas, respectivamente. Luego se mezclan bien 20 g de este polvo con 3 g de dicloroisocianurato sódico, y la mezcla de sales de blanqueo así obtenida se emplea inmediatamente o se guarda en cajas de Petri, a 65% de humedad relativa, temperatura de 20° y con exclusión de la luz, y se utiliza para blanquear conforme a la sinopsis tubular expuesta antes.

EJEMPLO 5

10. A base de 0,5 g de una mezcla de sales de blanqueo recién preparada, que contiene una mezcla de 86,8% de un detergente constituido por 15 partes de tripolifosfato sódico, 1,8 partes de dodecilmencensulfonato sódico, 2,5 partes de carbonato sódico y 23,0 partes de sulfato sódico, y 13,2% de dicloroisocianurato sódico, así como 0,001 g de sal disódica del ácido 2-(3''',4'''-dicloro-estilbil-4'')-(nafto-1',2':4,5)-1,2,3-triazol-2'',5''-disulfónico según el Ejemplo 1, en concepto de aclarador óptico, se prepara un baño de lavado de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 3. El baño de lavado así obtenido se utiliza para lavar género de algodón, conforme a las indicaciones del Ejemplo 3, efectuando la operación a temperatura de 60° y durante 20 minutos. El género así tratado está, en comparación con el material no sometido a tratamiento, intensamente aclarado.



5. Si dicha mezcla de sales de blanqueo se guarda con una humedad relativa de 65% y a temperatura de 20° y se emplea luego para lavar tejido de algodón de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 4, se obtienen los efectos de aclaración que se compendian en la tabla que sigue.

Tiempo de almacenamiento (días) :	0	4	8	16	32	64
Grado de blancura :	155	155	160	160	160	155

10.

Preparación de la mezcla de sales de blanqueo:

15. Se combina bien con 42,5 cc de agua una mezcla de 15 g de tripolifosfato sódico, 1,8 g de dodecilsulfonato sódico, 2,5 g de carbonato sódico, 23,0 g de sulfato sódico y 0,085 g del aclarador anterior. La papilla así obtenida se seca luego a temperatura de 80° hasta alcanzar el peso original de las sustancias sólidas, se la pulveriza entonces rápidamente y a continuación se separan las partículas groseras y las más finas valiéndose de tamices de 20 y 60 mallas, respectivamente.
20. Luego se mezclan bien 20 g de este polvo con 3 g de dicloroisocianurato sódico, y la mezcla de sales de blanqueo así obtenida se emplea inmediatamente o bien se guarda en



cajas de Petri, a 65% de humedad relativa y temperatura de 20° y con exclusión de la luz, y se utiliza para lavar tejido de algodón según se resume en la tabla que antecede.

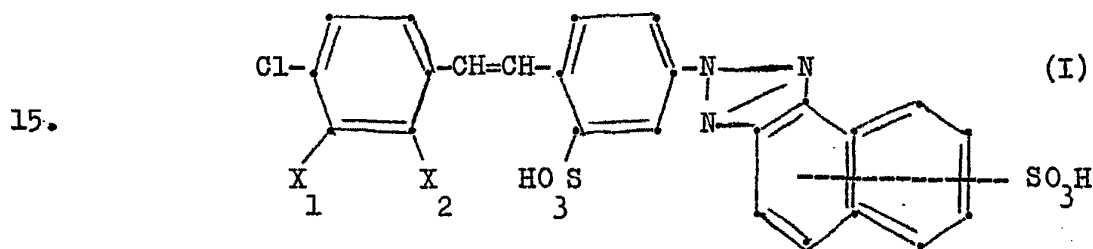
= . =



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 núm. 13.150/65 del 23 de septiembre 1966.

5. 1. Procedimiento para la preparación de aclaradores ópticos de la serie estilbenica, caracterizado por copularse el compuesto diazónico del ácido 4-amino-2', 4' - o - 3',4'-dicloro-estilben -2-sulfónico con un ácido aminonafalín-sulfónico que copula en posición vecina al grupo amínico y que, afectuada la copulación, contenga todavía un grupo de ácido sulfónico, y oxidarse el colorante o-aminoazoico obtenido, para formar un compuesto de la fórmula I
- 10.



20. en la que, de X_1 y X_2 , una X significa hidrógeno y la otra X significa cloro.



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el empleo de ácido 1-aminonaftalin-4-sulfónico o de ácido 2-aminonaftalin-4-, -5-, -6- o -7-sulfónico como componente de copulación.

5. 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 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

10. Madrid, a 22 de septiembre 1966

P. a: **JAIMESERVA**


Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ