

PATENTE DE INVENCION

Le A 10 194-Sp.
=====

343997



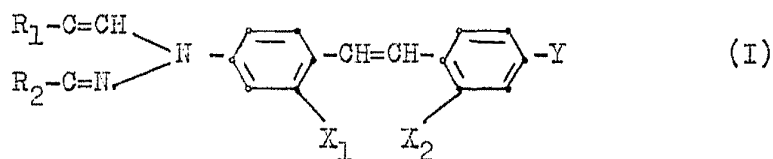
Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para blanquear materiales celulósicos".

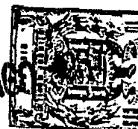
Solicitante: FARBENFABRIK BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

El objeto de la presente invención son compuestos de arilpirazolil-(1)-estilbeno de fórmula,



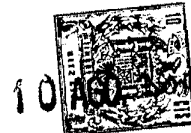
343997

10



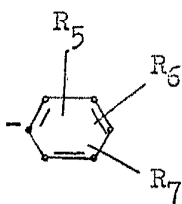
- en la que R_1 y R_2 , independientes entre sí, significan hidrógeno, un resto de alquilo inferior ó un resto de arilo, en caso dado sustituido, bajo la condición de que por lo menos uno de los símbolos R_1 ó R_2 signifi-
5. que un resto arilo, en caso dado sustituido, mientras X_1 y X_2 independientes entre sí significan hidrógeno, el radical ácido sulfónico o bien sus sales, un radical éster del ácido sulfónico, un radical amida del ácido sulfónico, en caso dado sustituido, un radical
10. alquilsulfónico o arilsulfónico, el radical ácido - carboxílico o bien sus sales, un radical éster del ácido carboxílico, un radical amida del ácido carboxílico, en caso dado sustituido, o ciano, e Y significa hidrógeno, un radical amino acilado, un radical -
15. pirazolilo, un radical triazolil-(1), benzotriazolilo ó naftotriazolilo en caso dado sustituido. Como restos arilo, que pueden estar por los símbolos R_1 y R_2 , entran especialmente en consideración el resto -
20. fenilo y el resto naftilo; como sustituyentes para estos sean mencionados por ejemplo halógeno, ciano, radicales alquilo, alcoxi, acilamino, sulfonamida, alquilsulfon, arilsulfon, así como los radicales ácido carboxílico y ácido sulfónico, ó sus sales. Como sustituyentes de los radicales pirazolilo y triazolil-
25. (1), para los cuales puede estar el símbolo Y, entran en consideración los restos para los cuales pueden estar los símbolos R_1 y R_2 . Los radicales benzotriazolilo y naftotriazolilo pueden estar sustituidos por radicales alquilo, alcoxi, carboxilo y/o radicales -
30. ácido sulfónico, o bien sus sales.

343997



Restos de fenilo R₁ ó R₂ preferen

tes son aquellos que muestran los restos alquilo con 1-4 átomos de carbono y/o los restos de alcoxi con 1-4 átomos de carbono y/o los sustituyentes de fluor, cloro o bromo y/o los radicales ácido sulfónico y/o los radicales ácido carboxílico o bien sus sales, por ejemplo los restos de fenilo mencionados en la tabla a continuación, de fórmula:



Nr.	R ₅	R ₆	R ₇
1	H	H	CH ₃
2	H	H	C ₂ H ₅
3	H	H	C ₃ H ₇
4	H	H	C ₄ H ₉
5	H	H	OCH ₃
6	H	H	OC ₄ H ₉
7	H	H	Cl
8	H	H	Br
9	H	H	F
10	H	H	COONa
11	H	H	SO ₃ Na
12	H	CH ₃	SO ₃ Na
13	H	C ₂ H ₅	SO ₃ Na
14	H	Cl	SO ₃ Na
15	H	Br	SO ₃ Na
16	H	OCH ₃	SO ₃ Na
17	H	OC ₂ H ₅	SO ₃ Na

343997



Restos de alquilo inferior R_1 ó -

R_2 adecuados son, por ejemplo, CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , que pueden llevar sustituyentes tales como Cl ó CN.

Los compuestos de arilpirazolil-

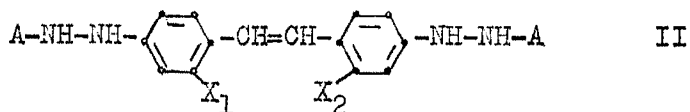
5. (1)-estilbeno de la presente invención son adecuados para el blanqueo de los más distintos materiales, por ejemplo para el blanqueo de materiales de celulosa, tales como algodón y papel, o lana, además para el blanqueo de materiales sintéticos, tales como fibras, hilos, folios o masas plásticas de poliamidas, poliésteres, poliacrilnitrilo, cloruro de polivinilo y acetatos de celulosa, además también para el blanqueo de lacas de acetatos de celulosa o para el blanqueo de jabón.
- 10.
15. Para el blanqueo de algodón, lana y poliamidas sintéticas entran preferentemente en consideración aquellos compuestos de aril-pirazolil-(1)-estilbeno que corresponden a la fórmula I, cuando Y significa un radical porazolilo, triazolil-(1), benzotriazolilo, naftotriazolilo o acilamino, en caso dado sustituidos y X_1 así como X_2 significan el radical ácido sulfónico, o bien sus sales. Tales compuestos de fórmula I, que están libres de radicales ácido sulfónico, son especialmente, adecuados para el blanqueo de materiales de poliésteres, cloruro de polivinilo y acetatos de celulosa.
- 20.
- 25.
- 30.

Los agentes blanqueadores se pueden emplear en la forma usual, por ejemplo en forma de soluciones acuosas o dispersiones, o en forma de soluciones en disolventes orgánicos, tales como etil

- lenglicolmonometiléter, dimetilformamida y trietanolamina. En caso deseado se pueden emplear los agentes blanqueadores en combinación con detergentes o agregarse a las masas fundidas que sirven para la fabricación de folios, hojas o hilos. Aquellos agentes -
5. blanqueadores que contienen radicales de ácido carboxílico, éster del ácido carboxílico o amida del ácido carboxílico, pueden emplearse también en la fabricación de estructuras fluorescentes de policondensados sintéticos según el procedimiento de la patente francesa, 1 155 365. Las cantidades necesarias se pueden determinar con facilidad para cada caso mediante ensayos previos; por lo general han demostrado ser suficientes cantidades de 0,1 hasta 1 % referidas al -
10. material a blanquear.
- 15.

Los compuestos de arilpirazolil-(1)-estilbeno de la fórmula I indicada al principio se pueden obtener de distinta manera.

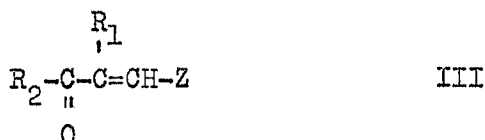
- Los compuestos de arilpirazolil-(1)-estilbeno de constitución simétrica, de fórmula I, en la que R₁ significa hidrógeno, un resto de alquilo inferior ó un resto de arilo, en caso dado sustituido, y R₂ un resto de alquilo inferior o un resto arilo, en caso dado sustituido, se pueden obtener por ejemplo
20. condensando los compuestos de estilbeno de fórmula,
- 25.



3439970



en la que X₁ y X₂ tienen el significado indicado al principio, y A significa un resto acilo orgánico o el radical ácido sulfónico, con vinilcetonas de fórmula,



5. en la que R₁ y R₂ tienen el significado de arriba y Z significa el radical hidroxilo, un radical alcoxi, un radical aciloxi, un radical dialquilamino o cloro, y los productos de condensación se ciclizan bajo disociación de A-OH.
10. A continuación se puede, si se desea, introducir sustituyentes en los restos de alquilo y/o transformar los sustituyentes allí existentes.
- Como vinilcetonas de la fórmula III sean mencionados por ejemplo: la fenil ϕ -hidroxivinilcetona, la p-tolil- ϕ -hidroxivinilcetona, la p-anisil- ϕ -hidroxivinilcetona, la α - ó β -naftil- ϕ -hidroxivinilcetona, la fenil- ϕ -metoxivinilcetona, la fenil- ϕ -clorovinilcetona, la o-, m- ó p-clorofenil- ϕ -clorovinilcetona, la o-, m- ó p-tolil- ϕ -clorovinilcetona, la o-, m- ó p-anisil- ϕ -clorovinilcetona, la m- ó p-nitrofenil- ϕ -clorovinilcetona, la fenil-(α -metil- ϕ -hidroxivinil)-cetona, la fenil-(α -etil- β -hidroxivinil)-cetona, la metil-(α -fenil- ϕ -hidroxivinil)-cetona y la fenil-(α -fenil- ϕ -hidroxivinil)cetona.
- 20.
25. Los compuestos de arilpirazolil-(1)-etilbena de constitución asimétrica de la fórmula

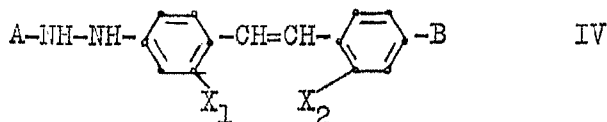
343997

10

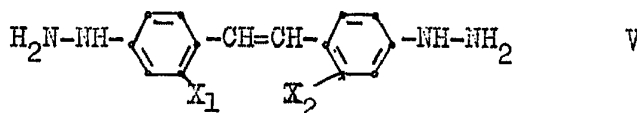


la I, en la que R₁ significa hidrógeno, un resto de alquilo inferior o un resto de arilo y R₂ un resto de alquilo inferior o un resto de arilo, se obtienen por ejemplo condensando los compuestos de estilbena -

5. de fórmula,



10. en la que X₁, X₂ y A tienen el significado más arriba indicado y B significa uno de los sustituyentes 9 señalados más arriba con Y, ó el radical nitro, con vinilcetonas de la fórmula III, los productos de condensación se ciclizan y en los casos en los cuales B significa el radical nitro, el radical nitro se transforma, en forma en si conocida, en un radical amino acilado, un radical pirazolilo, triazolil-(1), benzotriazolilo o naftotriazolilo, en caso dado sustituido.
15. Los compuestos de arilpirazolil-(1)-estilbena de constitución simétrica de fórmula I, en la que R₁ significa un resto de arilo, en caso dado sustituido, y R₂ hidrógeno, se obtienen por ejemplo condensando los compuestos de estilbena de fórmula
20. la,

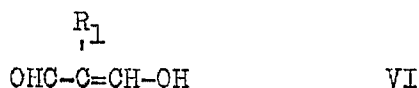


343997

10 A

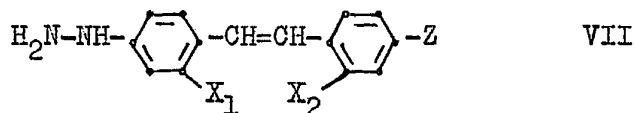


en la que X_1 y X_2 tienen el significado de arriba, - según métodos conocidos, con arilmalondialdehidos - de fórmula,



5. en la que R_1 significa un resto de arilo, en caso -
 dado sustituido, ó sus derivados funcionales, por -
 ejemplo, con α -aril- β -dialquilamino-acroleinas o con
 anilinas, acetales ó compuestos bisulfúricos de aril
 malondialdehidos, y los productos de condensación se
 ciclizan. A continuación se pueden insertar, si se
 10. desea, sustituyentes en el resto R_1 o transformar los
 sustituyentes allí ya existentes.

- Los compuestos de arilpirazolil-
 (1)-estilbeno asimétricos de fórmula I, en la que -
 R_1 significa un resto arilo, en caso dado sustituido,
 15. y R_2 significa hidrógeno, se pueden obtener, por ejem-
 plo, condensando los compuestos de estilbeno de fór-
 mula,



- en la que X_1 y X_2 tienen el significado de arriba y
 Z significa uno de los sustituyentes señalados más -
 20. arriba con Y o bien un radical nitro, con arilmalondi-
 aldehidos de fórmula VI, o sus derivados funcionales,
 los productos de condensación se ciclizan y entonces,
 cuando Z significa el radical nitro, el radical ni-
 tro se transforma en forma conocida en un radical ami-



343997

10

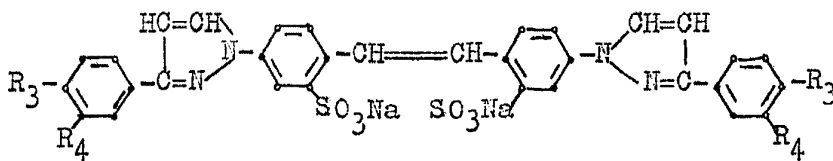
no acilado, en un radical pirazolilo, triazolil-(1), benzotriazolilo ó naftotriazolilo, en caso dado sustituido.

- 5. Los efectos de blanqueo obtenidos con los compuestos de arilpirazolil-(1)-estilbeno son excelentemente estables al cloro y a la clorita y además muy sólidos a la luz.

Ejemplo 1

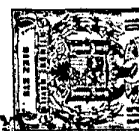
- 10. Tejido de algodón, sin blanquear, se mueve en proporción de flota 1:20 durante 30 minutos en una flota acuosa de 70 hasta 80° que, por litro, contiene 0,06 g de los agentes blanqueadores denominados a continuación bajo a) hasta g). A continuación se enjuaga el tejido y se seca. Muestra entonces un blanqueo claro y fuerte que posee una excelente estabilidad al cloro y buena solidez a la luz.
- 15.

En los agentes blanqueadores a) - hasta g) que entran en consideración se trata de los compuestos de fórmula,



- 20. en la que R₃ y R₄ tienen el significado indicado en la tabla.

343997 10



Agente blanqueador	R ₃	R ₄
a	H	H
b	CH ₃	H
c	Cl	H
d	OCH ₃	H
e	O-CH ₂ -COOH	H
f	H	COOH
g	SO ₃ Na	H

El agente blanqueador a) se había obtenido de la manera siguiente:

5. 40 g (0,1 moles) de ácido 4,4'-dihidrazinoestilbeno-2,2'-disulfónico se agitaron en 450 cc de agua bajo adición de una solución acuosa de 8 g de hidróxido sódico; la solución se mezcló entonces, continuando la agitación, gota a gota con 23 g (0,22 moles) de anhídrido acético, manteniéndose la temperatura a unos 30°C y el valor pH en aproximadamente 5 mediante adición de solución de sosa. Después de media hora ya no se podían demostrar radicales hidrazino libres con ácido o-naftoquinonsulfónico.
10. A continuación se agregaron a la solución a 60 hasta 65°, 0,25 g de un agente de emulsión no ionógeno, usual en el mercado, y en el plazo de media hora una solución de 36 g (0,22 moles) de fenil-β-metoxivinil cetona en 350 cc de metanol. La mezcla se agitó aún durante 3 horas a 60-65°C y un pH de 5 y después se enfrió. El producto de condensación formado se mezcló bajo agitación, gota a gota, con 60 cc de ácido
- 15.
- 20.

343997



- clorhídrico concentrado. El precipitado rojo obtenido se aspiró, a 75°C se disolvió en 650 cc de metilglicol acuoso al 75%, se mezcló con 80 cc de ácido clorhídrico concentrado y después se agitó, primeramente durante 3 horas a 75°, y a continuación aún durante una hora a 100°C. Seguidamente se separaron por destilación, bajo presión reducida, unos 2/3 del disolvente, y el resto se introdujo y agitó en 400 cc de solución de sal común al 10%. El agente de blanqueo a) en bruto, que así se precipitó, se limpió recristalizando varias veces en agua caliente. El agente blanqueador así obtenido es un polvo amarillo tirando a verde que se disuelve en agua con fuerte fluorescencia azul.
15. Los agentes blanqueadores denominados con b), c) y d) se obtuvieron empleando, en lugar de fenil- η -metoxivinilcetona, la cantidad equivalente de p-tolil- η -metoxivinilcetona, p-clorofenil- β -metoxivinilcetona, o bien, p-anisil- η -metoxivinilcetona. El agente blanqueador e) se obtuvo del compuesto d) disociando por calentamiento en hidrocloruro de piridina los radicales metoxi y haciendo reaccionar los radicales hidroxilo formados, en presencia de hidróxido sódico, con ácido cloroacético.
25. El agente blanqueador f) se había obtenido de la manera siguiente:
- 0,1 moles de ácido 4,4'-bis-acetilhidrazinoestilben-2,2'-disulfónico se condensaron en la forma arriba descrita con 0,22 moles de m-nitrofenil- β -clorovinilcetona y se ciclizó hasta el compues

343997

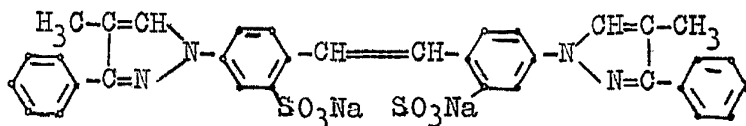


5. to bis-nitrofenil-pirazolil-estilbénico; este compues
to se disolvió en dimetilformamida y en presencia de
niquel Raney se redujo con hidrógeno, el compuesto -
bis-aminofenil-pirazolil-estilbénico obtenido se dia
zotó, el compuesto bis-diazoico se hizo reaccionar -
con cianuro de cobre-I al compuesto bis-cianfenil-pi
razolestilbénico y este compuesto se hidrolizó enton
ces con ácido sulfúrico al 70%.

10. El agente blanqueador g) se había
obtenido mediante sulfonización del compuesto a) con
ácido sulfúrico concentrado.

Ejemplo 2

15. Hilo de algodón sin blanquear se
mueve durante una hora, en proporción de flota 1:20,
a 85 hasta 95°C, en un baño acuoso que por litro con
tiene 0,06 g del agente blanqueador de fórmula

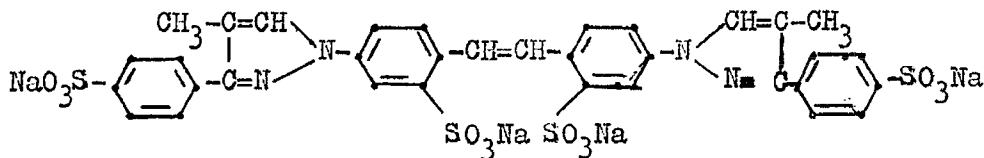


y 2 g de clorito sódico, El hilo tratado muestra -
después de enjuagar y secar un fuerte y claro blan
queamiento.

20. El agente de blanqueo empleado se
había obtenido por condensación de 1 mol de ácido -
4,4'-bis-acetilhidrazinoestilben-2,2'-disulfónico -
con 2,2 moles de fenil-(α -metil-β -hidroxivinil)ce
tona (Δ -formilpropiofenona) de acuerdo con las indi
25. caciones efectuadas en el ejemplo 1.



Resultados similares se obtienen si, en lugar del agente blanqueador arriba mencionado, se utiliza el agente blanqueador de fórmula,



- El agente blanqueador empleado se
5. obtuvo mediante sulfonización del compuesto de arriba con ácido sulfúrico concentrado y ulterior formación de la sal.

Ejemplo 3

- Hilo de algodón sin blanquear se
10. mueve durante una hora a 60°C en proporción de flota 1:20, en un baño acuoso que por litro contiene la cantidad de hipoclorito correspondiente a 2 g de cloro activo, así como 0,08 g de uno de los agentes blanqueadores mencionados en los ejemplos 1 y 2. En todos los casos se obtienen blanqueos claros y netos.
- 15.

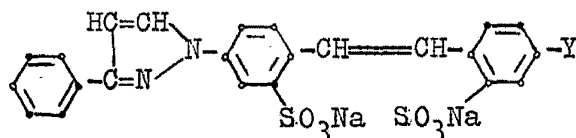
Ejemplo 4

- Ropa blanca se lava en proporción de flota de 1:20 a 90 hasta 100°C en una flota de lavado que por litro contiene 10 g de un detergente anión-activo usual en el mercado y 0,1 g de uno de los agentes blanqueadores mencionados en el ejemplo 1, en el ejemplo 2 ó a continuación bajo a) hasta d). Después de enjuagar y secar está la ropa blanca muy bien blanqueada.
- 20.

- 14 -
343997



En los agentes de blanqueo a) hasta d) que entran en consideración se trata de compuestos de fórmula,

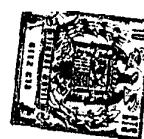


5. en la que Y tiene el significado indicado en la tabla,

Agente blanqueador	Y
a	
b	
c	
d	

10. El agente blanqueador a) se había obtenido condensando el ácido 4-[3-metil-pirazolil-(1)]-4'-acetilhidrazinoestilben-2,2'-disulfónico, que se había obtenido de ácido 4-[3-metilpirazolil-(1)]-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico por diazotación, reducción del compuesto diazoico obtenido con sulfito -

343997



10 AGO 1961

sódico y ulterior acetilización, en la forma descrita en el ejemplo 1, con fenil- β -hidroxivinilcetona y ciclizando después.

5. El agente blanqueador b) se había obtenido condensando el ácido 4-acetilhidrazino-4'- $\left[\text{triazolil-(1)} \right]$ -estilben-2,2'-disulfónico, que se había obtenido de ácido 4-amino-4'- $\left[\text{triazolil-(1)} \right]$ -estilben-2,2'-disulfónico por diazotación, reducción del compuesto diazoico obtenido con sulfito sódico y ulterior acetilización, con fenil- β -hidroxivinilcetona y ciclizando después.
- 10.

El agente blanqueador c) se había obtenido de la manera siguiente:

15. Acido-4-hidrazino-4'-nitroestilben-2,2'-disulfónico se acetiló en la forma descrita en el ejemplo 1, se condensó con fenil- β -hidroxivinilcetona y después se ciclizó. El compuesto nitroestilbénico obtenido se redujo con hierro y ácido acético al ácido 4- $\left[\text{3-fenilpirazolil-(1)} \right]$ -4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico, el compuesto diazoico preparado en la forma usual de él se copuló con ácido 2-amino-naftalin-5-sulfónico, y el compuesto azoico obtenido se oxidó con solución de sulfato de cobre amoniacal al correspondiente naftotriazol.
- 20.

25. El agente blanqueador d) se había obtenido por acilación del ácido 4- $\left[\text{3-fenilpirazolil-(1)} \right]$ -4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico con cloruro o-metoxi-p-tolúílico.

Ejemplo 5

30. 1 kg de jabón duro se mezcla con



343997

1 g del agente blanqueador mencionado en el ejemplo 1 a una masa homogénea. El jabón así obtenido tiene, a la luz del día, un aspecto mucho más blanco que el jabón sin tratar.

5. Ejemplo 6

Tejido de fibras, que se habían obtenido de poli- ξ -caprolactama, se mueven 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 agentes blanqueadores mencionados en los ejemplos 1 ó 2. Después de enjuagar y secar muestran los tejidos un fuerte y claro blanqueo de buena solidez a la luz y excelente estabilidad a la clorita.

Ejemplo 7

15. Tejido de fibras, que se habían obtenido de policondensación de hexametildiamina-ácido adípico, se mueven durante 30 minutos a 90-95°C en proporción de flota 1:40 en un baño que, por litro, contiene 0,2 g de uno de los agentes blanqueadores mencionados en los ejemplos 1 ó 2 y 2 g de clorita sódica. Después de enjuagar y secar muestra el tejido un blanqueo muy claro, sólido a la luz.

Ejemplo 8

25. En un recipiente de acero inoxidable se calienta una mezcla de 900 g de ξ -caprolactama, 100 g de ácido ξ -aminocaproíco, 0,5 g de ácido acético, 13,5 g de dióxido de titanio y 4 g del agente blanqueador mencionado en el ejemplo 1 bajo e) ó f), durante 5 horas bajo presión atmosférica a 260°C.

30. La fusión de poliamida formada se elabora en la for-

343997

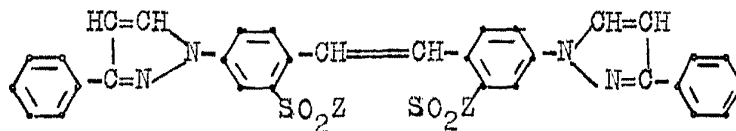


ma conocida a recortes y los recortes se elaboran a continuación a hilos con un título de 90/25. Se obtienen blanqueos muy claros de excelentes solidez al mojado.

5. Ejemplo 9

- 65 partes en peso de un cloruro - polivinílico preparado por polimerización de emulsión, con un valor K de 72 hasta 74, 35 partes en peso de dioctilftalato, 2 partes en peso de un estabilizador orgánico estamoso, usual en el mercado, 1 parte en peso de dióxido de titanio (rutilo) y 0,1 partes en peso de uno de los blanqueadores denominados a continuación con a) hasta d), se laminan en el cilindro caliente con reducida fricción, a 165°C durante unos 5 minutos con el intersticio entre cilindros a distinta anchura, y la piel obtenida se rebaja en una calandra de 4 cilindros a una lámina de un grosor de unas 300 μ . La lámina o folio muestra un fuerte blanqueamiento.

- 20. En los agentes blanqueadores que entran en consideración se trata de los compuestos de fórmula,



en la que Z tiene el significado indicado en la tabla,

34399710 AGO. 1961

Agente de blanqueo

Z

a	$N(C_2H_5)_2$
b	$N(C_3H_7)_2$
c	$N(C_4H_9)_2$
d	$N(i-C_4H_9)_2$

El agente blanqueador a) se había obtenido de la manera siguiente:

5. 669 g (1 mol) de la sal dósica del ácido 4,4'-bis- $\left[3\text{-fenilpirazolil-(1)}\right]$ -estilben-2,2'-disulfónico descrita en el ejemplo 1, se agita con 4 l de oxiclорuro de fósforo, la mezcla se mezcló lentamente con 450 g de pentacloruro de fósforo, bajo a
10. gitación se calentó hasta comenzar a ebulir el oxiclорuro de fósforo y se siguió agitando aún durante 2 horas a esta temperatura. Terminando el desarrollo del hidrógeno clorado se separó el oxiclорuro de fósforo bajo presión más reducida y el residuo se agitó intensamente con agua fría. El 4,4'-bis- $\left[3\text{-fenilpirazolil-(1)}\right]$ -estilben-2,2'-disulfocloruro amarillo -
15. formado se aspiró, se lavó con agua fría hasta estar libre de ácido y se secó en el secador en vacío. 20 g de este bis-sulfocloruro se agitaron fuertemente durante unas 4 horas con solución acuosa en exceso de dietilamino. El bis-sulfodietilamida claro formado
20. se aspiró, se lavó con agua, se recristalizó en dimetilformamida y se secó.

Los agentes blanqueadores b) hasta d) se obtuvieron en forma análoga, mediante reacción del bis-sulfocloruro de arriba con las aminas

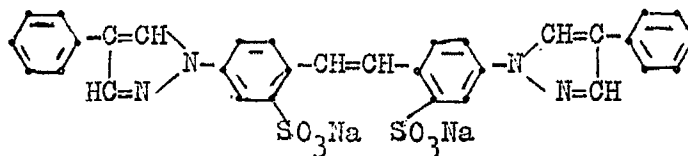


AGO. 1961

correspondientes. **343997**

Ejemplo 10.

Tejido de algodón sin blanquear se mueve durante 30 minutos en proporción de flota 1:20 a 70 hasta 80°C en una flota acuosa que por litro contiene 0,06 g del agente blanqueador de fórmula,



A continuación se enjuaga el tejido y se seca. Muestra entonces un fuerte blanqueo claro que posee excelente estabilidad al cloro y una buena solidez a la luz.

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

40 g (0,1 moles) de ácido 4,4'-di-hidrazinoestilben-2,2'-disulfónico se agitaron en 500 cc de glicolmonometiléter al 75% bajo adición de una solución acuosa de 3 g de hidróxido sódico, la mezcla se mezcló entonces a 60°C con una solución de 32,6 g (0,22 moles) de fenilmalondialdehido y 45 g de ácido acético en 200 ml de glicolmonometiléter y se agitó durante una hora a 85 hasta 90°C; después de este tiempo no se podían demostrar más grupos hidrazino libres. A continuación se mezcló la mezcla con ácido clorhídrico concentrado hasta una reacción fuertemente ácida, se calentó aún durante 6 horas bajo refrigeración al reflujo hasta hervir, después se enfrió

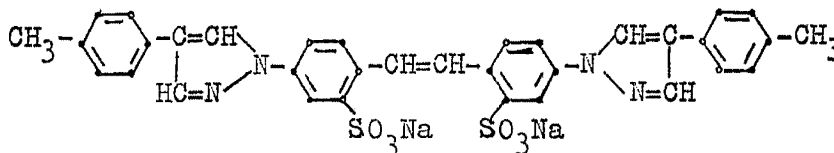
343997



5. y se diluyó con agua. El precipitado obtenido se se paró por filtración, se agitó con solución de sosa en exceso, se volvió a filtrar y se limpió disolviendo y precipitando varias veces de isopropanol/agua y después se secó. El agente blanqueador así obtenido es un polvo amarillo tirando a verde que se se disuelve en agua con fuerte fluorescencia azul.

Ejemplo 11

10. Hilo de algodón sin blanquear se mueve durante una hora en proporción de flota 1:20, a 85 hasta 95°C, en un baño acuoso, que, por litro, contiene 0,06 g del agente blanqueador de fórmula,



15. y 2 g de clorito sódico. El hilo tratado muestra - después de enjuagar y secar un fuerte blanqueamiento claro.

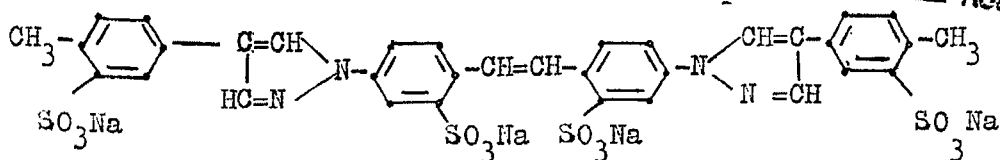
20. El agente de blanqueo empleado se obtuvo por condensación de 1 mol de ácido 4,4'-dihidrazinoestilben-2,2'-disulfónico con 2,2 moles de p-tolilmalondialdehído según las indicaciones en el ejemplo 10.

Productos similares se obtienen - si, en lugar del agente blanqueador arriba mencionado, se emplea el compuesto de fórmula,

343997



AGO. 1961



que se obtiene por sulfonización del compuesto arriba mencionado con ácido sulfúrico y ulterior formación de sal.

Ejemplo 12

5. Hilo de algodón sin blanquear se mueve durante una hora a 60°C, en proporción de flota 1:20, en un baño acuoso que, por litro, contiene la cantidad de hipoclorito sódico correspondiente a 2 g de cloro activo, así como 0,08 g de uno de los
10. agentes blanqueadores mencionados en el ejemplo 10 y 11 ó 0,1 g de la sal sódica del ácido 4,4'-bis-[4-(ácido fenilsulfónico)-pirazolil-(1)]-estilben-2,2'-disulfónico ó 0,1 g de la sal sódica del ácido 4,4'-bis-[4-(ácido p-tolilsulfónico)-pirazolil-(1)]-estilben-2,2'-sulfónico. En todos los casos se obtienen
15. blanqueos claros y neutros.

20. Los dos ácidos tetrasulfónicos, en que se basan los agentes blanqueadores mencionados - ultimamente, se obtuvieron por sulfonización de los agentes blanqueadores descritos en los ejemplos 10 y 11 con ácido sulfúrico concentrado.

Ejemplo 13

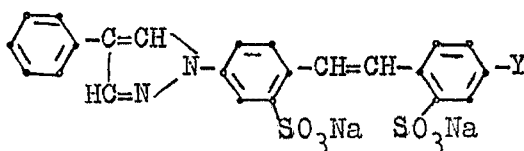
25. Ropa blanca se lava con proporción de flota 1:20, a 90 hasta 100°C, en una flota de lavado que por litro contiene 10 g de detergente anión-activo usual en el mercado y 0,1 g de uno de los agen

343997



tes blanqueadores mencionados en el ejemplo 10, en el ejemplo 11 o a continuación bajo a) hasta d). Después de enjuagar y secar está la ropa blanca muy bien blanqueada.

5. En los agentes blanqueadores a) hasta d) que entran en consideración se trata de compuestos de fórmula,

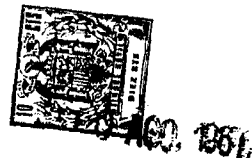


en la que Y tiene el significado indicado en la tabla,

	Y	Y
a		c
b		d

10. El agente de blanqueo a) se había obtenido condensando el ácido 4-[3-metilpirazolil-(1)]-4'-hidrazinoestilben-2,2'-disulfónico, que se había obtenido del ácido 4-[3-metilpirazolil-(1)]-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico por diazotación y reducción del compuesto diazoico obtenido con sulfito sódico, en la forma descrita en el ejemplo 10, con fenilmelondialdehído y ciclizando a continuación.

343997



El agente blanqueador b) se había

obtenido condensando ácido 4-hidrazino-4'-[triazolil-(1)]-estilben-2,2'-disulfónico, que se obtuvo de ácido 4-amino-4'-[triazolil-(1)]-estilben,2,2'-disulfónico por diazotación y reducción del compuesto diazoico obtenido con sulfito sódico, con fenilmalondialdehído y ciclizando a continuación.

5:

El agente blanqueador c) se había obtenido de la manera siguiente:

10.

Acido 4-hidrazino-4'-nitroestilben-2,2'-disulfónico se condensó en la forma descrita en el ejemplo 10 con fenilmalondialdehído y después se ciclizó. El compuesto nitroestilbénico obtenido se redujo con hierro y ácido acético al ácido 4-[4-fenilpirazolil-(1)]-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico,

15.

el compuesto diazoico obtenido de él en la forma usual se copuló con ácido 2-aminonaftalin-5-sulfónico y el compuesto azoico obtenido se oxidó con solución amoniacal de sulfato de cobre al correspondiente naftotriazol.

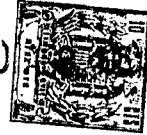
20.

El agente de blanqueo d) se había obtenido por acilización del ácido 4-[4-fenilpirazolil-(1)]-4'-aminoestilben-2,2'-disulfónico con cloruro o-metoxi-p-toluílico.

25. Ejemplo 14

1 kg de jabón duro se mezcla con 1 g del agente blanqueador mencionado en el ejemplo 10 a una masa homogénea. El jabón así obtenido tiene, a la luz del día, un aspecto mucho más blanco que el jabón sin tratar.

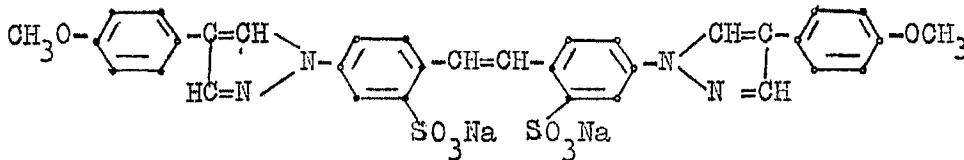
30.



343997

Ejemplo 15

- Un tejido de fibras, que se habian obtenido de poli- ξ -caprolactama se mueven durante 30 minutos en proporción de flota 1:40 a 80 hasta 90°C,
5. en un baño acuoso que, por litro, contiene 0,2 g de un agente blanqueador mencionado en los ejemplos 10, 11 ó 12, ó del agente blanqueador de fórmula,



- que se obtiene por condensación de ácido 4,4'-dihidrazino-estilben-2,2'-disulfónico con anisilmalondialdehído en forma análoga a las condiciones indicadas en el ejemplo 10. Después de enjuagar y secar muestra el tejido un fuerte blanqueo claro de buena solidez a la luz y excelente estabilidad a la clorita.
- 10.

Ejemplo 16

15. Tejido de fibras, que se habian obtenido de policondensado de hexametilendiamina-ácido adípico se mueven durante 30 minutos a 90 hasta 95°C en proporción de flota 1:40 en un baño que por litro contiene 0,2 g de uno de los agentes blanqueadores mencionados en los ejemplos 10, 11, 12, así como en el ejemplo 4 bajo a) y b) y 2 g de clorito sódico. Después de enjuagar y secar muestran los tejidos un blanqueo muy claro sólido a la luz.
- 20.

Ejemplo 17

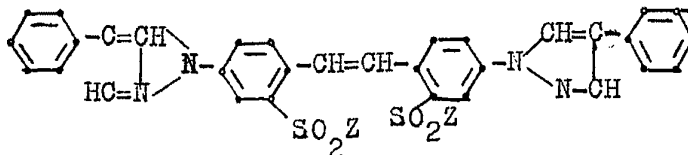
25. 65 partes en peso de un cloruro polivinílico obtenido por polimerización de emulsión,

343997



- con un valor K de 72 hasta 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 partes en peso de uno de los agentes blanqueadores mencionados a continuación bajo a) hasta l) se lamina en el laminador caliente con reducida fricción, a 165°C, durante 5 minutos con el intersticio entre cilindros a distinta anchura y la piel obtenida se reduce en una calandra de cuatro cilindros a una lámina de un grosor de unos 300 μ . El fóllo o lámina está fuertemente blanqueado.

- En los agentes blanqueadores que entran en consideración se trata de compuestos de fórmula,



en la que Z tiene el significado indicado en la tabla:

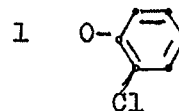
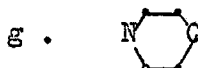
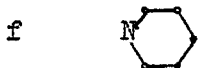
Z	Z
a $N(CH_3)_2$	h
b $NH-C_2H_5$	i
c $N(C_2H_5)_2$	k
d $N(C_3H_7)_2$	
e $NH-i-C_3H_7$	

343997



Z

Z



El agente blanqueador a) se había obtenido de la manera siguiente:

5. 669 g (1 mol) de la sal sódica - del ácido 4,4'-bis-[4-fenilpirazolil-(1)]-estilben-2,2'-disulfónico, descrita en el ejemplo 10, se agitaron con 4 l de oxícloruro de fósforo, la mezcla se mezcló lentamente con 450 g de pentacloruro de fósforo, se calentó bajo agitación hasta comenzar a hervir el oxícloruro de fósforo y se siguió agitando durante 2 horas a esta temperatura. Terminado el desarrollo de hidrógeno clorado se separó por destilación bajo presión reducida el oxícloruro de fósforo y el residuo se agitó intensamente con agua fría. El 4,4'-bis-[4-fenilpirazolil-(1)]-estilben-2,2'-disulfocloruro amarillo, así obtenido, se lavó con agua fría hasta estar libre de ácido y se secó en el secador de vacío. 20 g de este bis-sulfocloruro se agitaron fuertemente con solución acuosa en exceso de dimetilamina durante unas 4 horas. La bis-sulfodimetilamida clara formada se aspiró, se lavó con agua y se recristalizó en dimetilformamida y se secó.

Los agentes blanqueadores b) hasta 1) se obtuvieron por reacción del bis-sulfocloruro -

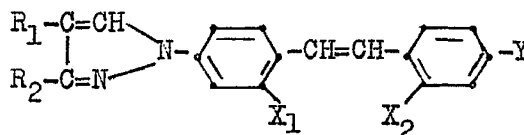
343997



arriba mencionado con las correspondientes aminas o fenolatos alcalinos en forma análoga.

N O T A

- 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 patentes presentadas en Alemania con fecha 10 de Agosto de 1.966 y 7 de Enero de 1.967, bajo los números F 49 916 IVc/81 y F 51 197 IVc/81, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden 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:
- "PROCEDIMIENTO PARA BLANQUEAR MATERIALES CELULOSICOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento para blanquear materiales celulósicos, así como lanas, materiales sintéticos y jabones, caracterizado porque los materiales a blanquear se tratan con una solución o dispersión de un compuesto arilpirazolil-(1)-estilbénico de fórmula:



345997

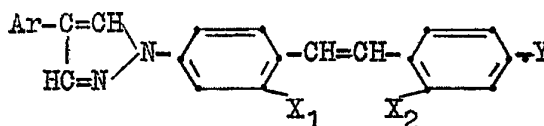
- 28 -



10 AGO 1967

- En la que R_1 significa hidrógeno, un resto de alquilo inferior o un resto de arilo, en caso dado sustituido, y R_2 un resto alquilo inferior ó un resto arilo, en caso dado sustituido, bajo la condición de que por lo menos uno de los símbolos R_1 ó R_2 signifique un resto arilo, en caso dado sustituido, mientras X_1 y X_2 independientes entre sí, significan hidrógeno, el radical ácido sulfónico, un radical éster del ácido sulfónico, un radical amida del ácido sulfónico, en caso dado sustituido, un radical alquilosulfónico ó arilsulfónico, el radical ácido carboxílico, un radical éster del ácido carboxílico, un radical amida del ácido carboxílico, en caso dado sustituido, o ciano, e Y significa hidrógeno, un radical amino acilado, un radical pirazolilo, un radical triazolilo (1), benzotriazolilo ó naftotriazolilo en caso dado sustituido.

- 2^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque los materiales a blanquear se tratan con una solución o dispersión de un compuesto arilpirazolil-(1)-estilbénico de fórmula:

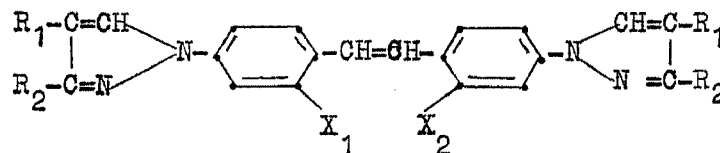


25. en la que Ar significa un resto arilo, en caso dado sustituido, mientras X_1 y X_2 , independientes entre sí, significan hidrógeno, el radical ácido sulfónico, un radical éster del ácido sulfónico, un radical amida del ácido sulfónico, en caso dado sustituido, un radical alquilosulfónico ó arilsulfónico, el radical ácido carboxílico,
- 30.



- un radical éster del ácido carboxílico, un radical amida del ácido carboxílico, en caso dado sustituido, ó ciano e Y significa hidrógeno, un radical amino acilado, un radical pirazolilo, triazolilo-(1), benzotriazolilo ó naftotriazolilo, en caso dado sustituidos.
- 5.

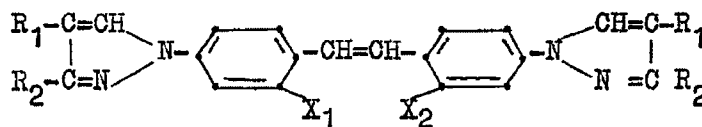
3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los materiales a blanquear se tratan con una solución ó dispersión de un compuesto arilpirazolil-(1)-estilbénico de fórmula:



15. en la que R₁ y R₂, X₁ y X₂ tienen el significado señalado en reivindicación 1ª.

4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los materiales a blanquear se tratan con una solución ó dispersión de un compuesto arilpirazolil-(1)-estilbénico de fórmula:

20.



- en la que R₁ significa un resto arilo en caso dado sustituido, R₂ hidrógeno y X₁ y X₂ un radical ácido sulfónico ó sus sales.
- 25.

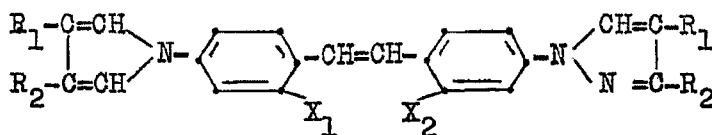
5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los materiales a blanquear se tratan con una solución ó dispersión de un compuesto arilpirazolil-(1)-estilbénico de fórmula:

30.



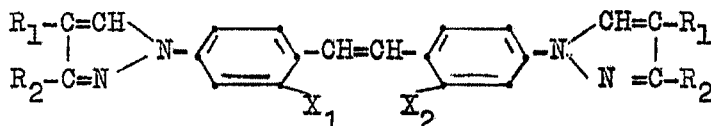
mula:

343997



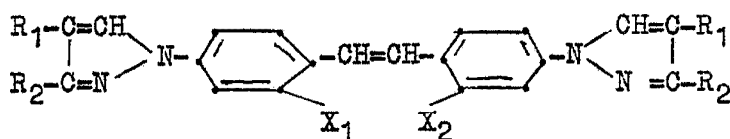
10. en la que R₁ significa un resto fenilo sustituido en caso dado por radicales alquilo con 1-4 átomos de carbono y/o radicales alcoxi con 1-4 átomos de carbono y/o halógeno y/o radicales ácido sulfónico ó sus sales, R₂ significa hidrógeno y X₁ y X₂ un radical ácido sulfónico ó sus sales.

15. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los materiales a blanquear se tratan con una solución o dispersión de un compuesto arilpirazolil-(1)-estilbénico de fórmula:



20. en la que R₁ significa hidrógeno y R₂ un resto arilo en caso dado sustituido y X₁ y X₂ significan un radical ácido sulfónico ó sus sales.

25. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los materiales a blanquear se tratan con una solución ó dispersión de un compuesto arilpirazolil-(1)-estilbénico de fórmula:



30. en la que R₁ significa hidrógeno y R₂ un resto fenilo

343997

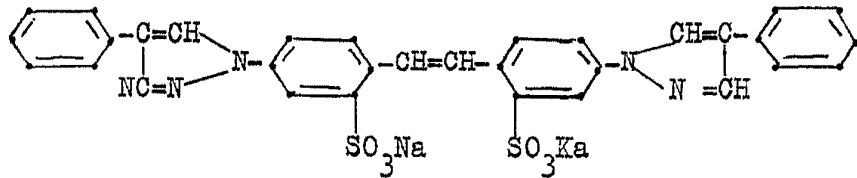


sustituído por radicales alquilo con 1-4 átomos de carbono, y/o radicales alcoxi con 1-4 átomos de carbono y/o halógeno y/o radicales ácido sulfónico ó sus sales y X₁ y X₂ significan un radical ácido sulfónico ó sus sales.

5.

8^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque los materiales a blanquear se tratan con una solución ó dispersión de un compuesto arilpirazolil-(1)-estilbénico de fórmula:

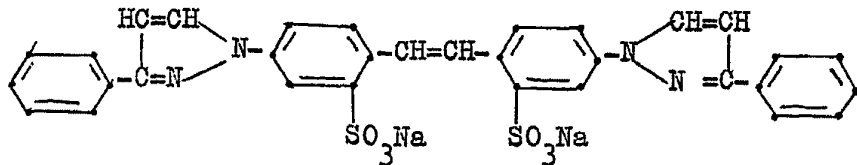
10.



15.

9^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque los materiales a blanquear se tratan con una solución ó dispersión de un compuesto arilpirazolil-(1)-estilbénico de fórmula:

20.



10^a.- Procedimiento para blanquear materiales celulósicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25.

Esta Memoria consta de treinta y una hojas, escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid,

10 AGO 1967

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT.

Dr. GOMEZ ACHEN Y CAJAL
C. de Firmadas E. Gómez Achen y Cajal