



Case 3.2510⁺

348554

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES DE ACIDO
PIRAZOLINSULFONICO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G.,
residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido di- y tri-arilpirazolinsulfónico, su utilización como matizadores de blanco para material polímero, así como, producto industrial, el material polímero con un contenido en ésteres de ácido di- y tri-arilpirazolinico según la invención.

Para el aclarado óptico de substratos orgánicos de todas clases ya se han propuesto numerosas di- y tri-arilpirazolininas como matizadores de blanco. Así se des-



cribe en la patente británica núm. 669.590 un procedimiento para el aclarado óptico de fibras y películas mediante pirazolininas de fluorescencia azul. Las pirazolininas manifestadas en esta patente poseen sin embargo la desventaja, a

5. causa de su color fluorescente desde azul hasta azul verde, en dosificación elevada, de no aclarar más el substrato, sino de teñirlo en un sentido indeseado. Además una gran parte de los compuestos de ácido sulfónico ya citados, asimismo los productos aniónicos, que no dan en general ninguna

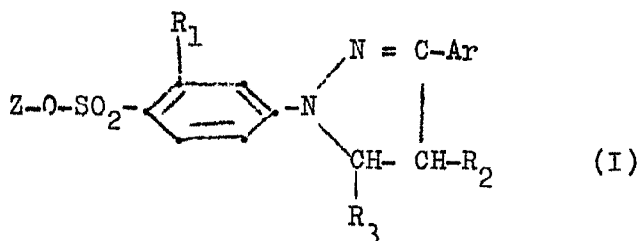
10. acción sobre fibras textiles deseadas, como por ejemplo fibras de acetato de celulosa, mientras que las pirazolininas exentas de grupos de ácido sulfónico solo poseen una solidez a la luz muy deficiente.

Como un desarrollo ulterior se propuso posteriormente en la patente francesa núm. 1.172.759 como matizadores de blanco, las 1,3-diaril-pirazolininas y 1,3,5-triaril-pirazolininas, que contienen por lo menos un grupo de sulfonamida. Estos compuestos de sulfonamida muestran sobre algunos

15. substratos un aclarado desde bueno hasta muy bueno; esto sin embargo no es aplicable en dosificación elevada para acetatos de celulosa; se obtiene solo un matizado blanco de fuerza y brillantes insuficiente.

20.

Ahora se ha hallado, que los ésteres de ácido pirazolininsulfónico de la fórmula general I



5.

en la que

- R_1 significa hidrógeno, un grupo alquílico inferior o halógeno hasta el número atómico 35,
 - Ar significa un radical aromático, carbocíclico o heterocíclico, insustituido o no, ionógeno y que muestra sustituyentes que noceden color,
 - R_2 significa hidrógeno o un grupo alquílico inferior que puede estar enlazado con Ar en posición o,
 - R_3 significa hidrógeno, un grupo alquílico inferior o un radical arílico insustituido o no ionógeno y que muestra sustituyentes que no ceden color y
 - Z significa el radical de un alcohol alifático, aralifático o cicloalifático,
- están exentos en forma sorprendente de las desventajas previamente descritas, al otorgar a los substratos tratados inclusive acetatos de celulosa asimismo a dosificación elevada, un efecto de aclarado brillante, desde azul violeta a violeta.

20.

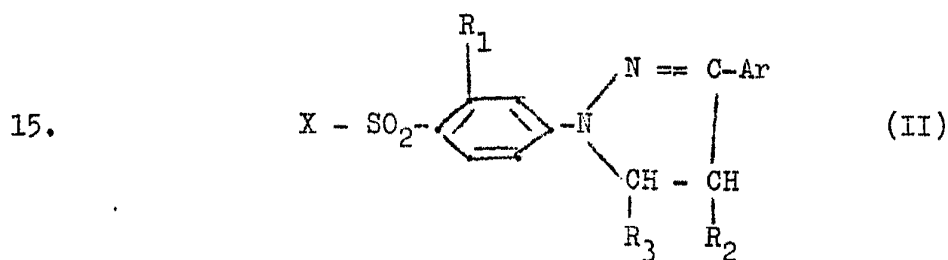


- Los nuevos matizados de blanco son además de muy buena solidez a los gases de escape y a la luz. Para el matizado blanco de fibras de acetato de celulosa estas propiedades son de especial significación técnica ya que estas fibras solo podían aclararse hasta el presente con la 4-metil-7-alquilamino-cumarina sin solidez a la luz en forma brillante parecida. Además, los detergentes conteniendo perborato o percarbonato no pueden cambiar el color de estos matizados en blanco.
- 5.
10. R_1 , R_2 y R_3 significan en compuestos ventajosos de la fórmula I, hidrógeno y el radical arílico Ar significa de preferencia el radical fenílico insustituido o además el radical fenílico sustituido mediante fluor, cloro o bromo, grupos alquílicos o alcoxi inferiores o grupos acilamido, en especial carbacilamido, como grupos alcanoilamido o alcoxicarbonilamido inferiores, en donde es ventajoso el cloro como sustituyente p.
- 15.
20. Como radical aromático heterocíclico, Ar significa de preferencia el radical furílico o tienílico. Si R_1 , R_2 o R_3 significa un grupo alquílico inferior, el mismo muestra de preferencia de 1 a 4 átomos de carbono, mientras que R_3 , como radical arílico representa de preferencia el radical fenílico, que por ejemplo puede estar sustituido como se indica para Ar.
25. Z significa de preferencia el radical de un alcohol



- alifático, primario, secundario o terciario con 1 a 12 átomos de carbono en total, por ejemplo el radical metílico, etílico, isopropílico, isobutílico, n-amílico, iso-amílico, tercibutílico, hexílico, octílico, 2-metoxietílico, 2-etoxietílico, 2-fenoxietílico, 3-metoxipropílico, 2-dimetilaminoetílico, 2-dietilaminoetílico, 2-pirrolidinoetílico, 2-morfolinoetílico o el radical 2-piperidinoetílico. Como radicales de alcoholes aralifáticos y cicloalifáticos se citan el radical bencílico y el radical 2-feniletílico o bien el radical ciclohexílico.

La preparación de los ésteres de ácido pirazolin-sulfónico de la fórmula I se efectúa mediante descomposición de un haluro de ácido sulfónico de la fórmula general II



en la que

20. X significa halógeno hasta el número atómico 35, de preferencia cloro, y
 R_1 , Ar, R_2 , R_3 significa los radicales indicados bajo



la fórmula I,
con un alcohol de la fórmula III,



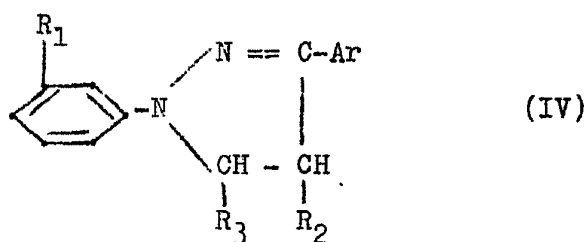
en la que

5. Z posee la significación indicada bajo la fórmula I,

de preferencia en presencia de aceleradores de la reacción.

10. Como agentes para acelerar la reacción pueden utilizarse bases inorgánicas u orgánicas, como por ejemplo carbonatos alcalinos, hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos, pero en especial bases terciarias de nitrógeno, como piridina, trietilamina o trietilendiamina.

15. Los haluros de ácido pirazolinsulfónico necesarios para esta reacción se obtienen según procedimiento conocido, por ejemplo al hacer reaccionar los ácidos sulfónicos correspondientes en un disolvente inerte con un haluro de ácido inorgánico, como cloruro de tionilo, eventualmente en presencia de aceleradores de la reacción, como por ejemplo dimetilformamida, o al hacer reaccionar por ejemplo
20. con un gran exceso en ácido halógeno sulfónico, por ejemplo según la patente francesa núm. 1.72.759, una pirazolina de la fórmula IV



5.

en la que

R_1 , Ar, R_2 y R_3 poseen la significación indicada bajo la fórmula I.

10. La reacción del haluro de ácido sulfónico de la fórmula II con el alcohol de la fórmula III se realiza de preferencia en un disolvente inerte para los participantes en la reacción o en un exceso en el alcohol a reaccionar o en base terciaria de hidrógeno en exceso, de preferencia a una temperatura entre 40° y 120°C.

15. Como disolventes inertes para los participantes en la reacción pueden entrar en consideración por ejemplo, éteres de cadena abierta o cíclicos, como éter dietílico, éter dibutílico o dioxano; hidrocarburos aromáticos eventualmente halogenados, como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, tetralina; hidrocarburos alifáticos o hidroaromáticos, eventualmente halogenados, como cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetano, decalina; amidas de ácidos grasos inferiores, como dimetilformamida; N,N'-

20.



tetraalquilureas, como N,N-tetrametilurea; sulfóxidos dialquílicos o dialquilsulfonas, como sulfóxido dimetílico o dimetilsulfona.

5. Como bases terciarias de nitrógeno pueden entrar en consideración por ejemplo, piridina, picolina, quinolina, trietilamina, tripropilamina, N-metilpirrolidina, N-metil-morfolina, N-metilpiperidina, quinuclidina o trietilendiamina.

10. Según cada clase del disolvente a utilizar, así como las propiedades de solubilidad del producto final, los ésteres de ácido sulfónico formados o se separan por cristalización al enfriar a partir de la mezcla reaccional, o deben aislar a continuación mediante adición de agua, en el caso de un disolvente miscible con agua o en disolventes acuosolubles mediante destilación del disolvente.
- 15.

20. Los nuevos derivados de pirazolina forman compuestos bien cristalizados, desde incoloros hasta teñidos de amarillo débil, que funden en su mayoría entre 100 y 200° C y que son desde bien solubles hasta muy bien solubles en disolventes orgánicos, como alcoholes, cetonas, ésteres de ácido carboxílico, amidas de ácido carboxílico, hidrocarburos alifáticos clorados, hidrocarburos aromáticos, eventualmente clorados, sulfóxidos dialquílicos y dialquilsulfonas. En substancias, los productos hacen fluorescencia fuertemente azul en luces ultravioletas, y en solución orgánica
- 25.



ya muestran en la luz del día una fluorescencia desde azul violeta hasta violeta intensa.

- Los nuevos compuestos son apropiados para aclarar substratos orgánicos de clases diferentes, sin embargo
5. sobre todo para mejorar el grado blanco de material orgánico de alto peso molecular de la clase de los productos sintéticos obtenibles mediante polimerización, policondensación o poliadición o de los productos sintéticos parcialmente, obtenibles mediante esterificación de celulosa.
10. Los matizadores de blanco según la invención se pueden llevar en o sobre los substratos a aclarar durante o después de la conformación deseada, al incorporarlos antes o después de la polimerización en las masas fundidas o plastificadas, o como es muy a menudo el caso en el
15. matizado blanco de fibras textiles, al disponerlos en dispersión acuosa sobre fibras textiles. Se utiliza de preferencia de 0,01 a 5,0 % del matizador de blanco, calculado sobre el substrato a aclarar.
- De preferencia el material de alto peso molecular
20. en forma de fibras, por ejemplo hilos, tejidos o géneros de punto de poliolefinas, poliamidas, policrilonitrilo y sus copolímeros, sin embargo sobre todo de ésteres de celulosa, como acetatos de celulosa con por ejemplo de 2 a 3 radicales acetílicos por unidad de glucosa, se aclara con una disper-
25. sión acuosa de las pirazolinas de la fórmula I según la in-



- vención. La dispersión del aclarador muestra de preferencia un contenido de 0,01 a 0,5 % en pirazolina según la invención, calculado sobre el material fibroso. Además puede contener materias auxiliares, como dispersores, por ejemplo
5. productos de condensación de alcoholes grasos que muestran de 10 a 18 átomos de carbono, con 15 a 25 moles de óxido de etileno o productos de condensación de alquilminoaminas o alquilpoliaminas que muestran de 16 a 18 átomos de carbono, con 10 moles de óxido de etileno por lo menos y asimismo
 10. ácidos, en especial ácidos orgánicos, como ácido acético, ácido oxálico y ácido fórmico.

El aclarado del material fibroso con la dispersión aclaradora acuosa se efectúa o en procedimiento de extracción a temperaturas de preferencia de 50 a 100° C o en procedimiento de fular. En el último caso se impregna el género con la dispersión de aclarado y se acaba por ejemplo mediante vaporizado a 70-100°^C/con vapor neutro saturado. El material fibroso acabado se enjuaga por último y se seca.

20. De preferencia se aclara sin embargo el material fibroso citado según el procedimiento de extracción. Para la preparación de las dispersiones utilizadas para el procedimiento de extracción se disuelve previamente por ejemplo las pirazolinas según la invención en un disolvente,
25. como por ejemplo éter monometílico de etilenglicol y se



introduce en el baño de color que contiene el dispersante o bien se muelen finamente junto con un dispersante en solución acuosa, hasta que el grosor de las partículas asciende a lo sumo a una micra y de la preparación así obtenida se diluye la dosis necesaria con agua.

- 5,
- El material orgánico, de alto peso molecular aclarado ópticamente según la invención, en especial el material fibroso sintético aclarado según el procedimiento de extracción muestra un aspecto fluorescente blanco puto desde azul violeta hasta violeta, agradable. Los ésteres de ácido pirazolinsulfónico según la invención pueden utilizarse asimismo en baños de lavado al incorporarse al detergente
- 10.
- a los baños de lavado de preferencia en forma de sus soluciones en disolventes neutros, orgánicos miscibles con agua y/o fácilmente fluidificables, como alcoholes inferiores, alcoxialcoholes inferiores o cetonas inferiores.

- 15.
- La incorporación en el detergente puede efectuarse por ejemplo al mezclar, amasar o triturar los matizadores de blanco con las sustancias activas al lavado y luego mezclar los agentes auxiliares o de relleno usuales. El agente de aclarado se amasa por ejemplo con las sustancias activas del lavado, agentes auxiliares y de relleno usuales y agua para formar una pasta y ésta se somete luego al
- 20.
- secador por pulverización. Los nuevos derivados de pirazo-
- 25.



lina pueden mezclarse asimismo con agentes de lavado ya preparados, por ejemplo mediante rocío de una solución en un disolvente orgánico fácilmente fluidificable y/o acuosoluble sobre el detergente seco, mantenido en movimiento.

5.

Estos detergentes pueden contener por ejemplo las sustancias activas al lavado siguientes: jabones, sulfatos de alcohol graso superiores, ácidos arilsulfónicos alquilsustituidos, ésteres alquílicos de ácido sulfocarboxílico, ácidos alcanoil-aminoalquil carboxílicos, ácidos alcanoil-aminoaril-carboxílicos, ácidos alcanoil-aminoalquilsulfónicos o ácidos alcanoil-aminoarila-sulfónicos o sulfato de glicerina de ácido graso o bien sus sales solubles; además agentes no ionógenos, como éteres poliglicólicos de alquifenol superior. Además pueden contener los detergentes por ejemplo los agentes de relleno y auxiliares usuales, por ejemplo polifosfatos alcalinos y polimetafosfatos alcalinos, silicatos alcalinos, boratos alcalinos, sales alcalinas de las celulosas carboximetílicas, estabilizadores de espuma, como alcanolamidas de ácidos grasos superiores, o complexonas, como sales solubles de ácido etilendiamintetraacético, así como de colorantes químicos, como perboratos percarbonatos.

10.

15.

20.

25.

Los detergentes conteniendo aclarador de la fórmula I tienen frente a los detergentes exentos de aclarador un



aspecto blanco mejorado a la luz del día. Los detergentes conteniendo perborato o percarbonato, que contienen el matizador de blanco según la invención no experimentan ningun cambio de color indeseado.

5. Los baños de lavado, que contienen las pirazolinas de la fórmula I según la invención confieren en el lavado a las fibras textiles tratadas con ellos, por ejemplo fibras de poliamida sintética y sobre todo de ésteres de celulosa, un aspecto brillante a la luz del día. Por ello pueden utilizarse en especial para el lavado de estas fibras sintéticas o de los textiles o bien componentes de textiles o de ropa blanca que constan de tales fibras. Para la utilización en el lavado doméstico pueden contener otros agentes de aclarado óptico afines a otras fibras, por ejemplo a celulosa.
- 10.
- 15.

- Aunque los nuevos matizadores de blanco también dan sobre fibras de poliamida y de poliacrilonitrilo efectos de aclarado muy buenos, los substratos ventajosos para este matizador de blanco son los artículos de celulosa etílica.
- 20.

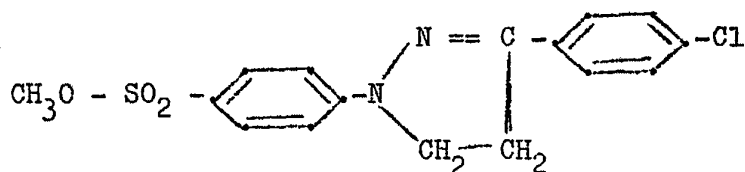
Otros detalles se indican en los Ejemplos siguientes. En ellos las temperaturas se indican en grados Celsius.



EJEMPLO 1

Se disuelve 36 gramos de 1-(4'-clorosulfonil-fenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina a 80° en 200 cc de dimetilformamida, la solución se trata bajo agitación con 100 cc de metanol y luego inmediatamente a continuación con 15 cc de lejía de sosa 10-n y con 400 cc de una mezcla agua-hielo. El éster metílico de ácido sulfónico precipita en finas agujas amarillentas. Estas se filtran por succión, se lavan hasta neutralidad con agua, el género del filtro se prensa bien y se seca el aclarador a unos 70° en vacío. Así se obtiene 15 gramos de 1-(4'-metoxisulfonil-fenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina de punto de fusión 191-193° de la fórmula

15.



20.

El nuevo compuesto se disuelve en éter monometílico de glicol con fluorescencia azul violeta intensa. El producto puede utilizarse por ejemplo, para el aclarado de



fibras de acetato de celulosa, fibras de poliamida o fibras de poliacrilonitrilo.

- La 1-(4'-clorosulfonil-fenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina necesaria en este ejemplo se obtiene en forma de por sí conocida, mediante reacción de la sal sódica de
5. 1-(4'-sulfofenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina con cloruro de tionilo en clorobenceno y en presencia de una dosis catalítica de dimetilformamida.

EJEMPLO 2

- Si en el ejemplo 1 se substituye la 1-(4'-clorosulfonil-fenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina mediante la dosis
10. equivalente en 1-(3'-cloro-4'-clorosulfonil-fenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina, se obtiene en por lo demás igual forma de trabajo la 1-(3'-cloro-4'-metoxisulfonil-fenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina de punto de fusión 194-195°.
15. El nuevo compuesto se disuelve en éter monometílico de glicol con fluorescencia azul violeta y es un aclarador valioso para las fibras citadas en el Ejemplo 1.

- En la utilización de 1-(4'-clorosulfonil-fenil)-3-(3",4"-diclorofenil)-pirazolina, 1-(4'-clorosulfonil-fenil)
20. -3-(3'-metil-4"-cloro-fenil)-pirazolina o 1-(4'-clorosulfonil-fenil)-3-(4"-metilfenil)-pirazolina, se obtienen aclaradores igualmente valiosos.



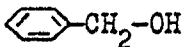
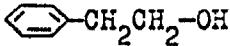
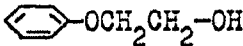
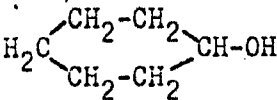
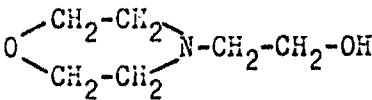
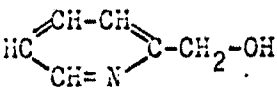
EJEMPLO 3

- Una mezcla exenta de agua de 36 gramos de 1-(4'-clorosulfonil-fenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina, 13,7 gramos de piridina y 56 gramos de isobutanol se calienta
5. a 90° en el término de 20 minutos y se deja a esta temperatura durante 20 minutos. Tras el enfriado se adiciona 110 cc de una mezcla metanol-agua (proporción de volumen 2:3), la suspensión cristalina originada se agita bien y se filtra por succión. El producto obtenido teñido debilmente de amarillento se prensa bien y se seca en vacío a 70°. Así se
10. obtiene 36 gramos de 1-(4'-isobutoxisulfonil-fenil)-3-(4"-clorofenil)-pirazolina de punto de fusión 134-135°. El nuevo compuesto se disuelve en éter monometílico de glicol con fluorescencia azul violeta intensa. El producto puede
15. utilizarse, por ejemplo, para aclarar fibras de acetato de celulosa, fibras de poliamida o fibras de poliacrilonitrilo.

- Si en este ejemplo se substituye el isobutanol por la dosis equivalente de uno de los compuestos hidroxílicos relacionados en la siguiente Tabla I en la columna 2, se
20. obtiene los ésteres correspondientes del ácido 1-fenil-3-(4"-clorofenil)-pirazolin-4'-sulfónico con el punto de fusión indicado en la columna 3.



TABLA I

Ejemplo	Compuesto hidroxílico	Punto de fusión
5.	3 a C_2H_5-OH	166 - 168°
	3 b $n-C_3H_7OH$	145 - 146°
	3 c iso - C_3H_7-OH	160 - 162° Descomposición
	3 d tert. - C_4H_9-OH	166°
	3 e $n-C_5H_{11}-OH$	110°
10.	3 f iso- $C_5H_{11}-OH$	127 - 128°
	3 g $n-C_6H_{13}-OH$	116 - 118°
	3 h $n-C_8H_{17}-OH$	115 - 116°
	3 i $n-C_{12}H_{25}-OH$	95 - 97°
	3 k 	176 - 179°
15.	3 l 	134 - 135°
	3 m $CH_3OCH_2CH_2-OH$	148 - 149°
	3 n 	151 - 152°
	3 o 	151 - 154°
20.	3 p $C_2H_5O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$	45°
3 q 	260° Descomposición	
3 r 	153°	



Asimismo estos ésteres de ácido sulfónico son matizadores de blanco valiosos para los tipos de fibras precedentemente citados.

EJEMPLO 4

5. Una mezcla exenta de agua de 21 gramos de 1-(4'-clorosulfonil-fenil)-3-(4"-clorofenil)-5-fenil-pirazolina, 15 gramos de piridina y 50 gramos de isobutanol se calienta a 90° en el término de 10 minutos y a continuación se enfría a 20°. Luego se adiciona 100 cc de metanol acuoso, al 50%,
10. con lo cual precipita el éster en forma de cristales débilmente amarillentos. Se filtra por succión, se prensa bien y se seca en vacío a 70°. Así se obtiene 17 gramos de 1-(4'-isobutoxisulfonil-fenil)-3-(4"-clorofenil)-5-fenil-pirazolina de punto de fusión 152-154°. El nuevo compuesto se disuelve
15. en éter monometílico de glicol con fluorescencia azul violeta intensa. El producto puede utilizarse para aclarar fibras de acetato de celulosa.

- Si en este ejemplo se substituye el isobutanol por la dosis equivalente de nohexanol, se obtiene en por lo demás
20. igual forma de trabajo el aclarador 1-(4'-n-hexiloxisulfonil-fenil)-3-(4"-clorofenil)-5-fenil-pirazolina de punto de fusión 118-120°, que muestra propiedades similares.



EJEMPLO 5

- Una mezcla exenta de agua de 9,6 gramos de 1-(4'-
-clorosulfonil-fenil)-3-fenil-pirazolina, 4,2 cc de piridina
y 21 gramos de isobutanol se calientan a 90° en el término
5. de 20 minutos y se deja a esta temperatura durante 20 mi-
nutos. Tras el enfriado se filtra por succión el compuesto
verde claro, precipitado y se seca en vacío a 50°. Los
8,8 gramos de 1-(4'-isobutoxisulfonil-fenil)-3-fenil-pira-
zolina así obtenidos, recristalizan en éter monometílico
10. de glicol/agua, con lo cual el nuevo compuestos muestra
un punto de fusión de 129-131°. Se disuelve en éter mono-
metílico de glicol caliente con fluorescencia azul violeta
intensa. El producto puede utilizarse por ejemplo, para
aclarar fibras de acetato de celulosa.
15. La 1-(4'-clorosulfonil-fenil)-3-fenil-pirazolina
necesaria en este ejemplo se obtiene en forma de por sí
conocida mediante reacción de la sal sódica de 1-(4'-sulfonil-
-3-fenil)-pirazolina con cloruro de tionilo en clorobenceno,
en presencia de dosis catalíticas de dimetilformamida.
20. Si se substituye en este ejemplo, el isobutanol por
21 cc de éter monometílico de glicol destilado, se obtiene
en por lo demás igual forma de trabajo, tras la recristaliza-
ción en éter monometílico de glicol, 3,7 gramos de 1-(4-meto-
xietoxisulfonil-fenil)-3-fenil-pirazolina, de punto de fusión
25. 85-87°, que muestra propiedades similares.



EJEMPLO 6

- Una mezcla exenta de agua de 9,75 gramos de 1-(4'-clorosulfonil-fenil)-3-(3",4"-diclorofenil)pirazolina, 3,5 cc de piridina y 17,5 cc de isobutanol se calienta a
5. 90° en el término de 20 minutos y se deja a esta temperatura durante 20 minutos. Tras el enfriado se adiciona 25 cc de una mezcla metanol-agua (proporción de volumen 2:3), la suspensión cristalina originada se agita bien y se filtra por succión. El producto obtenido, debilmente amarillento,
10. se prensa bien y se seca a 80° en vacío. Así se obtienen 7,8 gramos de 1-(4'-isobutoxisulfonil-fenil)-3-(3",4"-diclorofenil)-pirazolina de punto de fusión 160-161°. El nuevo compuesto se disuelve en éter monometílico de glicol con fluorescencia azul violeta inetnsa. El producto puede
15. utilizarse por ejemplo, para aclarar fibras de acetato de celulosa.

- La 1-(4'-clorosulfonil-fenil)-3-(3",4"-diclorofenil)-pirazolina necesaria en este ejemplo se obtiene en una forma de por sí conocida mediante reacción de la sal sódica de
20. 1-(4'-sulfofenil)-3-(3",4"-diclorofenil)-pirazolina con cloruro de tionilo en clorobenceno y en presencia de dosis catalíticas de dimetilformamida.

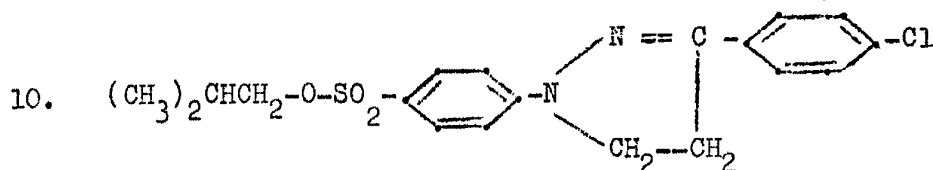
Si se substituye en este ejemplo el isobutanol por 17,5 cc de éter monometílico de glicol destilado, se obtiene



en por lo demás igual forma de trabajo, tras la recristalización en éter monometílico de glicol y agua, 4,5 gramos de 1-(4'-metoxietoxisulfonil-fenil)-3-(3",4"-diclorofenil)-pirazolina de punto de fusión 174-175,5º, que muestra propiedades similares.

EJEMPLO 7

Del aclarador óptico de la fórmula



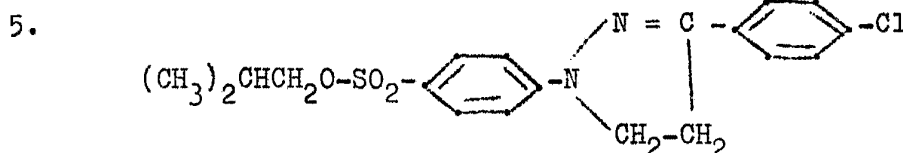
se prepara una solución, al disolver 1 gramo en 100 cc de éter monoetílico de etilenglicol. De esta solución de origen se adiciona 2,4 cc a una solución acuosa, que consta de 100 cc de agua, 0,6 cc de ácido acético al 4% y 0,06 gramos de éter de pentadecaglicol de alcohol octadecílico. La solución aclaradora acuosa así obtenida se calienta a 60º y luego se adiciona 3 gramos de tejido cruzado de triacetato pesado en esta solución. La temperatura se eleva en el termino de 10-15 minutos a 95-98º y se deja durante una hora a esta temperatura, Luego el tejido se enjuaga y se



seca. El tejido así tratado muestra frente al material de partida no tratado, un aspecto brillante, blanco claro.

EJEMPLO 8

Del aclarador óptico de la fórmula

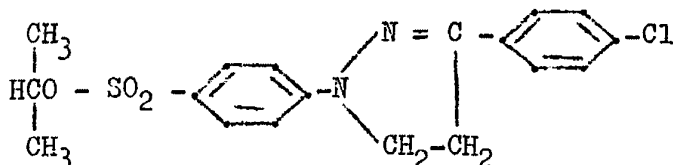


10. se prepara una solución, en la que se disuelve 1 gramo en 100 cc de éter monoetílico de etilenglicol. De esta solución de origen se cede 2,4 cc a una solución acuosa, que consta de 100 cc de agua, 0,6 cc de ácido acético al 4% y 0,06 gramos de éter pentadecaglicólico de alcohol octadecílico. Esta elaboración se calienta a 40° y luego se
15. adicionan en la solución 3 gramos de tejido de satén pesado de acetato de celulosa. La temperatura se eleva a 75° en el término de 10-15 minutos y se deja a esta temperatura durante una hora. Luego el tejido se enjuaga y seca. El tejido así tratado muestra frente al material de partida
20. no tratado un aspecto brillante, blanco claro.



EJEMPLO 9

10. 10 gramos de un tejido de fibra cortada débilmente amarillento, de nylon (de la firma E.J. Du Pont de Nemours, Wilmington Del. USA) se trata durante 30 minutos a 95° en un baño en la proporción de baño 1:33, que contiene 0,02 gramos del aclarador de la fórmula



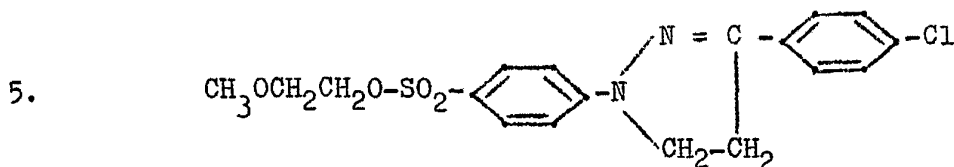
15. y 0,16 gramos de ácido acético concentrado, se enjuaga y se seca. El tejido de nylon así tratado brilla a la luz del día en forma esencialmente más blanca que el mismo tejido sin tratar.

EJEMPLO 10

Un baño, que consta de 3000 cc de agua, 2 gramos del producto de condensación de 1 mol de alcohol estearílico con 22 moles de óxido de etileno y 4 gramos de ácido fórmico

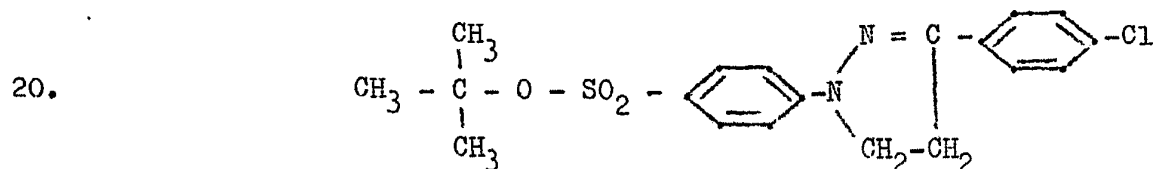


al 85% se trata a 50° con una solución de 0,1 gramos del aclarador de la fórmula



10. en 10 cc de éter monoetílico de etilenglicol y con 100 gramos de un tejido de poliacrilonitrilo, como ORLON (Du Pont de Nemours, Wilmington, Del. USA) y en el curso de 15 minutos se calienta a 100°. El tejido se deja durante 60 minutos a 100° en el baño circulante. Luego el tejido se enjuaga con agua fría, se centrifuga y se seca de 50 a 60°. El material fibroso tratado muestra un aspecto blanco, agradable.

15. Si se utiliza en lugar del aclarador previamente descrito 0,25 gramos del producto de la fórmula



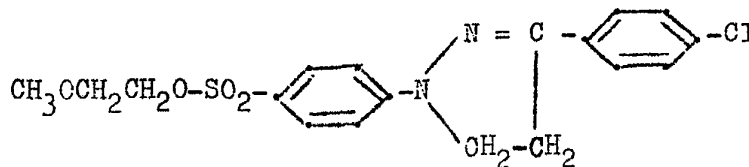


y se procede en forma usual, como se indica en el ejemplo, se obtiene un efecto de aclarado similar sobre el material fibroso citado.

EJEMPLO 11

5. Un tejido de poliacrilonitrilo, como ORLON (Du Pont de Nemours, Wilmington, Del. USA) se impregna en un fular con un baño de 30°, que contiene en 1000 cc de agua una solución de 1 gramo del aclarador

10.



- en 20 cc de éter monoetílico de etilenglicol, 10 gramos de ácido acético al 80% y 2 gramos de producto de condensación
15. de 1 mol de N-estearil-etilendiamina con 2 moles de óxido de estireno y 90 moles de óxido de etileno. El tejido se exprime de aproximadamente un contenido del 60% de líquido, se enrolla y se vaporiza a 95° durante 4 horas en un aparato de fumardeo. Luego se calienta primero a 50° sobre
20. una maquina de lavar a lo ancho, a continuación se enjuaga

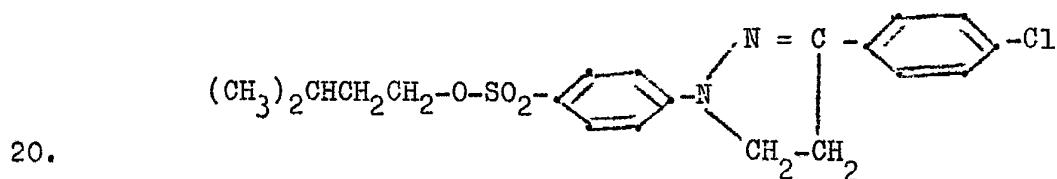


con agua fría y se seca. Así se obtiene un tejido de aspecto blanco inmejorable.

EJEMPLO 12

Las siguientes materias de lavado

5. 21,4 gramos de sulfonato dodecibencénico,
32,6 gramos de tripolifosfato sódico,
1,1 gramo de carbonato sódico,
4,5 gramos de silicato sódico, y
19,2 gramos de sulfato sódico se elaboran a 80° con
10. 75 gramos de agua para formar una masa homogénea y
se mezcla bien tras adición de
0,15 gramos de 4,4'-bis-[4"-fenilamino-6"-(beta-
metoxietilamino)-1",3",5"-triazinil-(2")-
-amino]-estilben-2,2'-disulfonato sódico y
15. 0,20 gramos de aclarador de la fórmula



y se seca en el secador por pulverización. El polvo obtenido se mezcla a continuación con 12,7 gramos de perborato sódico.



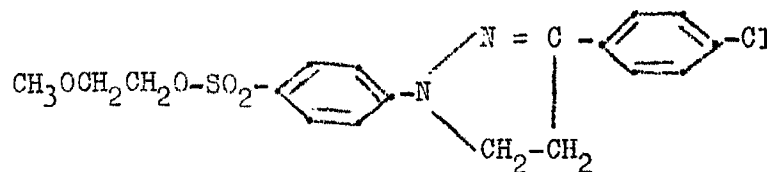
- 50 gramos de un género a lavar, que consta de 10 gramos de tejido de policaprolactama no teñido y 40 gramos de tejido de algodón no teñido se lavan durante 20 minutos a 55° con una solución de 5 gramos del detergente previamente descrito, se enjuaga y seca. Se obtiene una ropa blanca deslumbrante.
- 5.

EJEMPLO 13

Para la preparación de un detergente fino se agitan

10. 20 gramos de dodecylbencensulfonato sódico y 8 gramos de sal sódica del sulfato de alcohol laurílico con 80 gramos de agua y se elabora a 60-70° con 0,3 gramo del aclarado de la fórmula

15.



- para formar una masa homogénea.
20. A la mezcla se adiciona todavía 2 gramos de monoetanolamida de ácido láurico,



8 gramos de tripolifosfato sódico,
1,5 gramos de carboximetilcelulosa y
60,5 gramos de sulfato sódico,

se mezcla bien, la mezcla se seca y se tritura.

5. Si se lava durante 15 minutos a 55° 10 gramos de ropa blanca de nylon en 200 gramos de un baño de lavado acuoso, que contiene 1,0 gramos del detergente fino previamente descrito, se enjuaga y se seca, el género lavado posee un aspecto claramente más blanco que la ropa blanca de nylon
10. de igual clase, que se lavó de igual forma y modo con el detergente fino de análoga composición, pero exento de aclarador.

- En igual forma se pueden lavar asimismo tejidos o géneros de punto blancos de acetato de celulosa y aclararse
15. ópticamente en forma simultánea.

EJEMPLO 14

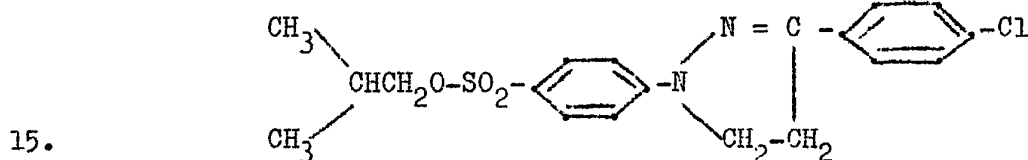
- 100 gramos de un detergente pesado, que consta de
- 15,2 gramos de sulfonato dodecilbencénico,
3,8 gramos de sal sódica del éster del ácido
20. sulfúrico de alcohol láurico
- 25,6 gramos de polifosfato sódico,
7,6 gramos de pirofosfato tetrasódico,
4,8 gramos de silicato soluble (silicato sódico),



- 1,9 gramos de silicato magnésico
5,0 gramos de carbonato sódico,
1,4 gramos de carboximetilcelulosa,
0,3 gramos de la sal tetrasódica del ácido etilendiamintetraacético,
5. 34,4 gramos de sulfato sódico

se deslien con 100 gramos de agua para formar una pasta homogénea, se mezcla bien con 0,1 gramos de 4,4'-bis-[4",6"-difenilamino-1",3",5"-triazinil-(2")-amino]-estilben-2,2'-disulfonato sódico y 0,4 gramos de un aclarador de la fórmula

10.



- y a continuación se pulveriza en el secador por pulverización.
100 gramos de un género a lavar que consta de
30 gramos de tejido de nylon no teñido y 70 gramos de tejido de algodón no teñido, se lava durante 10 minutos a
20. 85° en un baño de lavado, que contiene 8 gramos del detergente conteniendo aclarador previamente descrito, en la proporción de baño de 1:10, se enjuaga y se seca. En este

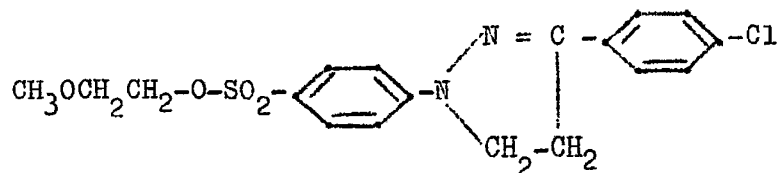


proceso de lavado se aclaran inmejorablemente ambas clases de tejido.

EJEMPLO 15

0,2 gramos del aclarador de la fórmula

5.



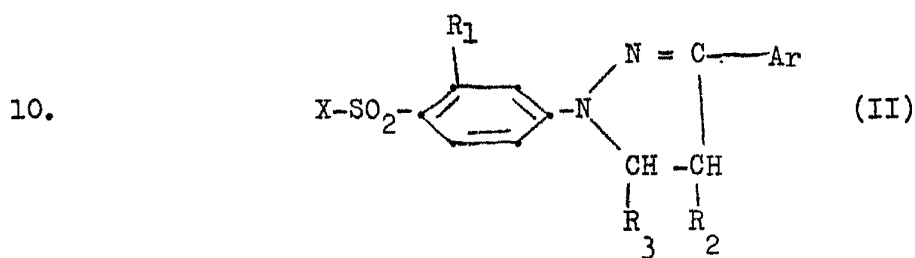
10. 5 gramos de anhídrido titánico (anatás), 75 gramos de acetato de celulosa y 25 gramos de ftalato dietílico se homogeneizan en 900 gramos de acetona para formar una solución turbia y se vierte sobre placas de vidrio. Tras la evaporación de la acetona se obtiene una película opaca retirable, que es mucho más claramente blanca que
15. una muestra de comparación preparada sin aclarador.



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 18 479/66 del 23.12.66.

5. 1. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido pirazolinsulfónico, caracterizado porque un haluro de ácido sulfónico de la fórmula general II



en la que

15. R_1 significa hidrógeno, un grupo alquilo inferior o halógeno hasta el número atómico 35,
Ar significa un radical carbocíclico-aromático o eterocíclico-aromático, que



- muestra sustituyentes insustituídos o no ionógenos y que no ceden color,
5. R_2 significa hidrógeno o un grupo alquílico inferior, que puede estar enlazado con Ar en posición orto,
- R_3 significa hidrógeno, un grupo alquílico inferior o un radical arílico que muestra sustituyentes no ionógenos y que no ceden color y
10. X significa halógeno hasta el número atómico 35, se hace reaccionar con un alcohol de la fórmula general III



en la que

15. Z significa el radical alifático, aralifático o cicloalifático de un alcohol, para formar éster.

20. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de un compuesto de la fórmula II, en el que X significa cloro, R_1 , R_2 y R_3 significa hidrógeno y Ar significa el radical p-cloro-fenílico.

3. Procedimiento, según las reivindicaciones



1 y 2, caracterizado por la utilización de un compuesto de la fórmula III, en el que Z significa el radical de alcohol alifático con 1 a 12 átomos de carbono.

5. 4. Procedimiento, según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de aceleradores de reacción.

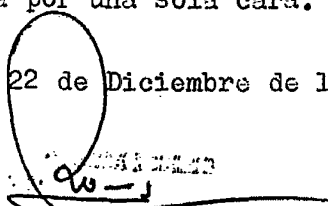
10. 5. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de una dosis por lo menos equimolar de bases de nitrógeno terciarias.

6. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido pirazolinsulfónico.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 22 de Diciembre de 1967

p.a.


Firmado José RODRÍGUEZ