



353,818

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA FORMA CRISTALINA TERMOESTABLE DE UN DERIVADO DE BIS-TRIA CINILAMINO-ESTILBENO", a favor de la firma suiza J.R. GEIGY A.G., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a la preparación de un aclarador óptico 4,4'-bis-triacinil-estilbénico termoestable. Más particularmente, este invento atañe a un nuevo procedimiento para hacer una forma alfa-cristalina termoestable de un
5. disulfonato disódico de 4,4'-bis-(fenilamino-N-metil-beta-hidroxietilamino-s-triacinilamino)-estilbeno, por calentamiento a temperatura de reflujo de formas térmicamente inestables, en un medio de reacción que comprenda un disolvente orgánico inerte, soluble en agua, y una solución electrolítica
 10. acuosa de sales scdicas de ácidos inorgánicos u orgánicos.



El uso de los derivados N,N'-bis-triacinílicos del ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico para la aclaración de los substratos de celulosa y de poliamida se conoce desde hace considerable tiempo y está muy extendido para la aclaración óptica del material textil. Esta aclaración óptica la efectúa hoy día no solamente el fabricante textil o el acabador, sino también, en grado creciente, la dueña de casa que lava su ropa con agentes de lavado que contienen aclaradores ópticos. Para aumentar el efecto aclarador, los aclaradores ópticos apropiados se incorporan a los agentes de lavado durante la producción de éstos. La aspiración de producir agentes de lavado que impartan a la ropa (carga de lavado) un aspecto cada vez más brillante ha obligado a los productores de tales agentes de lavado a aumentar constantemente la cantidad de aclarador en sus productos. Sin embargo, el contenido relativamente alto de aclarador (de 2 a 5 kg de aclarador por tonalada de agente de lavado) que ultimamente vienen usando muchos productores suele causar una decoloración manifiesta del polvo detergente. Esta decoloración indeseable a menudo aumenta cuando estos polvos se guardan en atmósfera húmeda. La ausencia de decoloración del polvo de lavado en cuestión durante las diversas fases de fabricación es usada por los productores como una prueba de que las etapas de producción se desarrollan a medida de los deseos. Sin embargo, este control de la fabricación resulta difícil o imposible



si la mezcla de aclarador óptico conduce a la decoloración de todo el producto durante su fabricación.

- En la patente norteamericana Nº 2,762,801 se describen aclaradores ópticos que, a causa de la buena afinidad para las fibras de celulosa en una amplia gama de temperatura, son particularmente aptos para utilizar en los líquidos de lavado. Un excelente representante típico de este grupo es la sal disódica del ácido 4,4'-bis-[2"-fenilamino-4"-(N-metil-beta-hidroxi-etilamino)-s-triacinil-(6")-amino]-estilben-2,2'-disulfónico. Este grupo de valiosos aclaradores ópticos para los agentes de lavado, cuando se usan en concentración elevada, manifiestan en grado particularmente marcado la decoloración desventajosa del polvo de lavado que se ha mencionado antes. Por ejemplo, si estos productos se incorporan en cantidad de 3 kg y más, de la manera ordinaria, a 1000 kg de polvo de lavado, los agentes de lavado presentan un color indeseable de amarillento a amarillo, que se vuelve todavía más oscuro cuando se los guarda expuestos a la humedad del aire.
- Se sabe por la patente francesa Nº 1,361,065 que las sales dialcalinas del ácido 4,4'-bis-[2",4"-difenilamino-s-triacinil-(6")-amino]-estilben-2,2'-disulfónico, utilizables también como aclaradores ópticos en los agentes de lavado, pueden ser convertidas a una forma cristalina más estable por calentamiento a temperaturas relativamente alta (100-200º)



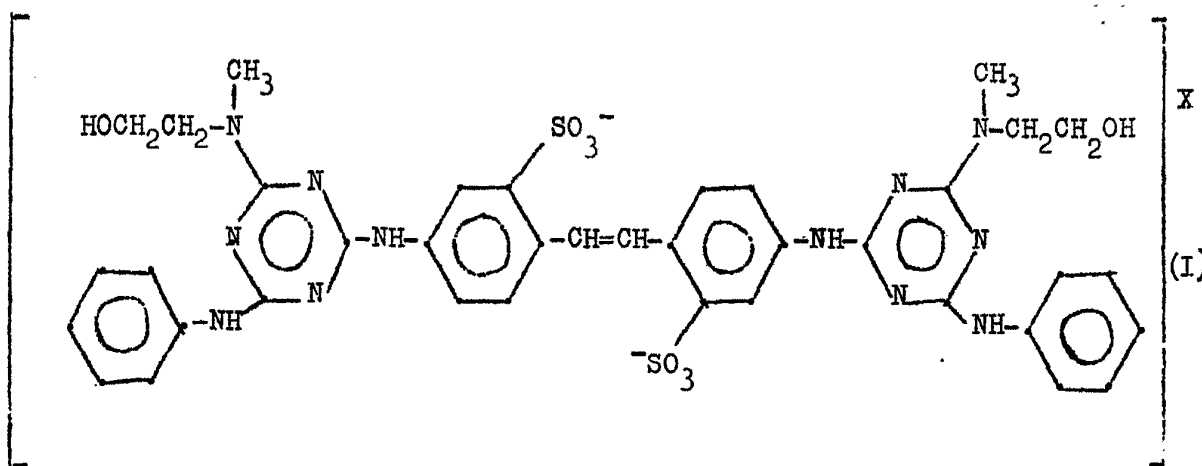
y con presión correspondientemente elevada (5 a 225 libras psi), en presencia de sustancias alcalina. Específicamente, esta patente francesa enseña que la temperatura preferida de conversión se halla por encima de 145° y que las sales inorgánicas impiden la formación de la nueva forma cristalina y por lo tanto deben extraerse antes de la operación.

Existen principalmente dos motivos por los que no podía preverse que el procedimiento según el invento que aquí se expone condujera a una forma cristalina estable. Del estado de la práctica mencionado antes, cabia esperar que las sales inorgánicas tales como el cloruro sódico impidieran la producción de una forma cristalina estable. El invento que aquí se expone ha demostrado, sin embargo, que en este caso los electrolitos son realmente necesarios para la conversión de los cristales. La patente francesa N° 1,361,065 enseña también que la conversión se efectua ventajosamente a temperaturas superiores a 145°C y con presiones correspondientemente elevadas. Cabia esperar, por lo tanto, que la producción de cristales estables de productos de la fórmula I se facilitara también a dichas temperaturas y presiones. El hecho de que la conversión pueda realizarse bien a temperaturas mucho más bajas (es decir, a temperaturas inferiores a 100°C) y sin presión es sorprendente, sobre todo porque dichas sales dialcalinas en la nueva forma cristalina cubierta por la patente francesa N° 1,361.065 no pueden producirse en absolu-



to a temperaturas inferiores a 100°C. Trabajar a temperaturas más bajas significa que no se necesita ninguna instalación costosa de presión y que existe mayor capacidad de producción.

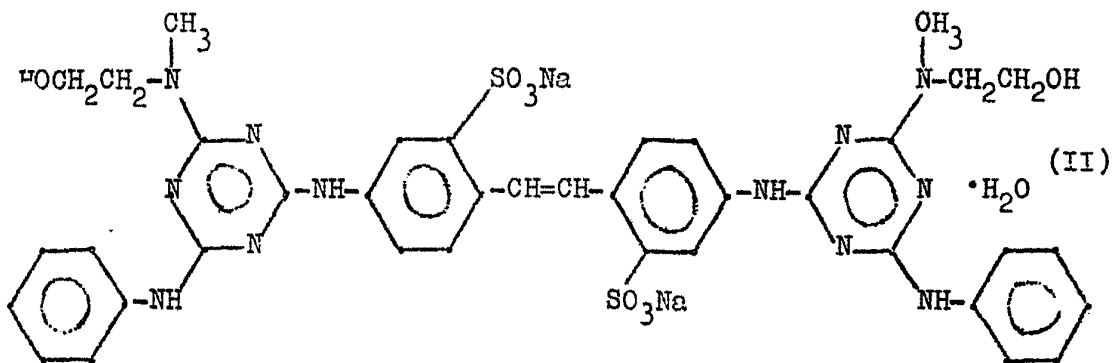
5. Una nueva forma cristalina que es termoestable en los usos que se han descrito antes se obtiene, de acuerdo con este invento, cuando una forma inestable, tal como la que se obtiene en condiciones normales de producción, de la fórmula I



10. donde X representa dos cationes monovalentes o un catión divalente, se calienta en operación por partidas o continua, a temperatura de reflujo, en un medio de reacción que comprende un



- disolvente orgánico inerte y una solución electrolítica acuosa de sales sódicas de ácidos inorgánicos u orgánicos, siendo la concentración de dichas sales sódicas en dicha solución electrolítica lo suficientemente elevada para impedir la disolución de la sal de la fórmula I, optativamente en presencia de sustancias alcalinas y cristales de siembra, y, terminada la conversión, se aísla la sal disódica estable, que se caracteriza por un retículo cristalino definido, de la fórmula II
- 5.



- La forma cristalina termoestable así obtenida se designa como
10. forma alfa en lo que sigue.

Las formas inestables, mencionadas antes, de una sal del aclarador óptico aniónico de la fórmula I son formas que:

1) son cristales no termoestables, o 2) son insuficientemente



cristalinas para empezar; es decir, los cristalitos o granos de dichas formas no muestran ninguna línea de difracción distinta, sino todo lo más difusa, en sus espectros de difracción de los rayos X, espectros que pueden obtenerse por la técnica

5. bien conocida del polvo utilizando un contador Geiger, un contador proporcional o un instrumento semejante para registrar la intensidad de los rayos difractados.

El compuesto de la fórmula I utilizado como material de partida puede producirse por métodos conocidos, como los

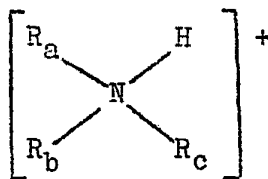
10. descritos en la patente norteamericana Nº 2,762,801. Por ejemplo, se hacen reaccionar primeramente 1 mol de ácido 4,4'-diaminoestilben-2,2'-disulfónico y 2 moles de cloruro de triclorógeno, a temperatura de -10° a $+10^{\circ}\text{C}$, se hace reaccionar luego el producto intermedio, a temperatura
15. de 0 a 30°C , con 2 moles de anilina y, por último, los dos átomos de cloro que quedan en el ácido 4,4'-bis-[2"-fenilamino-4"-cloro-s-triacinil-(6")-amino]-estilben-2,2'-disulfónico así formado se cambian por radicales de N-metil-etanolamina por calentamiento de la mezcla reaccional, a temperatura de
20. 50 a 90°C , con exceso de amina. Luego el producto de la reacción se aísla generalmente en forma de una sal dialcalina, de preferencia la sal disódica. Producidos en las condiciones ordinarias, según el método de aislamiento, tal como salificación con diferentes sales o bases (por ejemplo, NaCl,
25. Na_2CO_3 , NaOH o NH_4Cl), precipitación con un ácido y conver-



- sión con un ácido de la sal interna obtenida en otra sal, por tratamiento con una base, y también según el grado de secado, estos productos tienen estructuras cristalinas diferentes, que sin embargo no son termoestables, es decir, con el calentamiento a temperaturas más altas (por ejemplo, a más de 80-100°C), pierden agua integrante a moléculas de disolvente y se transforman en un polvo de color amarillo más o menos intenso, cuya contextura, según se determina en el goniómetro contador proporcional Philips, puede incluso tener en parte caracter amorfo a los rayos X.
- 5.
- 10.

De preferencia, como catión en la fórmula I se utiliza el catión sódico o el catión amónico inorgánico u orgánico. Tal catión amónico es preferentemente de la fórmula

15.



- donde cada uno de los símbolos R_a , R_b y R_c es hidrógeno, alquilo inferior o hidroxialquilo inferior, o bien dos de estos símbolos R, tomados juntos, forman una cadena polimé-
20. lénica de 4 a 6 miembros $-CH_2-$, uno de los cuales puede ser reemplazado por un átomo de oxígeno. Cuando "catión" representa aquí un catión divalente como magnesio o calcio, el



uso de un agente secuestrante en la mezcla resulta imperativo. La calificación de "inferior", que se usa en toda esta descripción asociada con términos tales como alquilo, alcanol, etc., significa que los grupos o compuestos en cuestión tienen de 1 a 5 átomos de carbono.

El compuesto estilbénico utilizado como compuesto de partida puede optativamente usarse en forma del ácido sulfónico libre o de su sal interna con la adición de bases en cantidad suficiente para la formación de la sal deseada.

10. Como disolvente orgánico que forma parte del medio reaccional en el procedimiento de este invento y que es a lo menos parcialmente soluble en agua e inerte respecto al reactivo, puede emplearse un alcohol inferior o una cetona alquílica inferior. Por ejemplo, representantes típicos de los alcanoles inferiores son el etanol, el isopropanol y, en especial, el n-butanol; y representantes típicos de cetonas alquílicas inferiores son la acetona, la metiletilcetona, la metil-n-propilcetona, la metilisopropilcetona, la dietilcetona, etc. Se prefiere en particular la metiletilcetona (MEK).

15. La proporción de disolvente orgánico respecto al agua en el medio de reacción debe ser del orden de 5 a 50% de disolvente por 95 a 50% de agua, y más preferiblemente del orden de 15 a 35% de disolvente por 85 a 65% de agua.

20. Como sales sódicas de ácidos inorgánicos y orgánicos con cuya ayuda se efectúa la conversión a la modificación



cristalina se usan principalmente los haluros (como el cloruro, el bromuro o el yoduro) y el sulfato, así como las sales de ácidos hidrocarboxílicos alifáticos inferiores, especialmente saturados insustituídos o hidroxil-sustituídos; pero preferentemente los ácidos grasos inferiores, como los alcanosatos inferiores, por ejemplo el formiato y el acetato.

5. De preferencia, estos electrólitos se usan como soluciones a lo menos 2,5-n; el límite de concentración superior en su saturación. La concentración de sal sódica disuelta en el electrólito de la mezcla reaccional debe ser suficiente para impedir que la sal de la fórmula I se disuelva en la mezcla y de preferencia debe ser tal que existan a lo menos 2 iones -gramo de sodio por 1 mol de compuesto estilbénico que haya de convertirse; es decir, la conversión se desarrolla a un pH que es a lo menos de 7 aproximadamente.
10. En todo caso, el índice de solubilidad del electrólito en la mezcla reaccional debe ser suficientemente alto para que de él se disuelva en la mezcla cantidad suficiente para impedir que el compuesto de la fórmula I se disuelva en ella. Para que la mezcla reaccional pueda todavía agitarse bien, es ventajoso utilizar a lo menos 2 volúmenes de solución de electrólito por 1 parte de compuesto estilbénico.
15. El tiempo de reacción depende de la temperatura aplicada y puede abarcar desde unos minutos hasta 24 horas; pero debe interrumpirse tan pronto como esté terminada la
- 20.

25.



cloruro sódico o la sal sódica usada para la reacción. Debe tenerse cuidado, sin embargo, de no disolver parcialmente el producto final, por cuanto ésto volvería a causar una decoloración amarilla del producto producida por la reconversión, al secarse, a una forma amarilla inestable.

5. La nueva forma alfa-cristalina de los compuestos de la fórmula II se distingue por buena estabilidad frente al calor. Así, por ejemplo, la forma alfa, obtenida según este procedimiento, de la sal disódica del ácido 4,4'-bis-[2"-fenilamino-4"-(N-metil-beta-hidroxi-etilamino)-s-triacinil-(6")-amino]-estilben-2,2'-disulfónico, que contiene 1 mol. de agua de cristalización y que es particularmente eficaz como aclarador de la celulosa, resulta estable hasta unos 200°C.

10. En todo este texto, la nueva forma alfa-cristalina del derivado estilbénico según el invento se denomina, como se ha dicho antes, termoestable a causa de que resiste al calor hasta 150°C a lo menos y durante la incorporación y después de la incorporación a un agente de lavado húmedo que contenga iones de sodio no se convierte a la forma de color

15. amarillo. Se ha comprobado que de una docena de formas cristalinas diferentes de la sal disódica del ácido 4,4'-bis-[2"-fenilamino-4"-(N-metil-beta-hidroxi-etilamino)-s-triacinil-(6")-amino]-estilben-2,2'-disulfónico preparada únicamente la forma alfa anterior posee esta termoestabilidad.

20. La nueva forma alfa-cristalina puede caracterizarse

25.



- de la mejor manera por medio de un diagrama de rayos X. Los espectros de rayos X se obtuvieron por la técnica bien conocida del polvo, descrita, por ejemplo, por Klug y Alexander en "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", edición de John Wiley and Sons, de Nueva York, N.Y. (1954), especialmente en pág. 235 y siguientes, utilizando un goniómetro equipado con contador proporcional, hecho por la N.V. Philips Gloeilampen-fabrieken, de Eindhoven, Holanda. El instrumento registra de hecho la intensidad del rayo difractado sobre el eje vertical respecto al ángulo de difracción sobre el eje horizontal con radiación $\text{CuK}\alpha$, y este ángulo se convierte luego al espaciado interplano expresado en unidades Ångstrom. Los índices obtenidos son exactos hasta el 2% y, en la mayoría de los casos, particularmente con valores d de menos de 10 Å, la variación es menor de 1%. Por consiguiente, esta variable debe tomarse en cuenta al interpretar esta memoria y las reivindicaciones anexas.
5. Amorphous Materials", edición de John Wiley and Sons, de Nueva York, N.Y. (1954), especialmente en pág. 235 y siguientes, utilizando un goniómetro equipado con contador proporcional, hecho por la N.V. Philips Gloeilampen-fabrieken, de Eindhoven, Holanda. El instrumento registra de hecho la
10. intensidad del rayo difractado sobre el eje vertical respecto al ángulo de difracción sobre el eje horizontal con radiación $\text{CuK}\alpha$, y este ángulo se convierte luego al espaciado interplano expresado en unidades Ångstrom. Los índices obtenidos son exactos hasta el 2% y, en la mayoría de los casos, particularmente con valores d de menos de 10 Å, la variación es menor de 1%. Por consiguiente, esta variable debe tomarse en cuenta al interpretar esta memoria y las reivindicaciones anexas.
15. cularmente con valores d de menos de 10 Å, la variación es menor de 1%. Por consiguiente, esta variable debe tomarse en cuenta al interpretar esta memoria y las reivindicaciones anexas.

- La forma alfa cristalina del compuesto de la fórmula II tiene aspecto de agujas, prismas o plaquitas y se caracteriza por un diagrama de difracción a los rayos X que presenta las líneas típicas siguientes: una línea muy fuerte en 23,1 Å, tres líneas fuertes en 5,46 Å, 4,65 Å y 3,82 Å, lo mismo que cuatro líneas bastante fuertes de 10,2 Å,
20. la II tiene aspecto de agujas, prismas o plaquitas y se caracteriza por un diagrama de difracción a los rayos X que presenta las líneas típicas siguientes: una línea muy fuerte en 23,1 Å, tres líneas fuertes en 5,46 Å, 4,65 Å y 3,82 Å, lo mismo que cuatro líneas bastante fuertes de 10,2 Å,
25. 7,74 Å, 6,90 Å y 3,09 Å.



Se tomó también un diagrama de rayos X del material de partida inestable, el cual se caracterizó por una línea muy fuerte de 18,0 Å y tres líneas bastante fuertes en 9,9 Å, 6,16 Å y 3,42 Å.

5. Los detergentes sólidos, con inclusión de jabones y composiciones semejantes, a los que puede añadirse en cualquier etapa de su producción el aclarador óptico termoestable de este invento son, más particularmente, detergentes aniónicos tales como las sales alcalinometálicas de sulfonatos de alquilarilo, en especial sulfonatos de alquibenceno y de alquilnaftaleno, sales alcalinometálicas de sulfatos de alcoholes grasos superiores o sales alcalinometálicas de ácidos grasos superiores en los que la porción catiónica está constituida predominantemente por iones de sodio.
- 10.
15. Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitarlo en ningún aspecto. Las temperaturas se expresan en grados centígrados.

EJEMPLO 1

20. En una solución de 60 g de nitrato sódico en 100 cc de agua se suspendieron 10 gramos de la sal disódica amarilla, parcialmente cristalina y térmicamente inestable, del ácido 4,4'-bis-[2"-fenilamino-4"-(N-metil-beta-hidroxi-etilamino)-s-triacinil-(6")-amino]-estilben-2,2'-disulfónico, preparada



- según la práctica anterior. Luego se añadieron 0,6 g de trietanolamina y 5 cc de butanol y se calentó la mezcla reaccional a temperatura de 80° mientras se agitaba. A esta temperatura, se sembró la mezcla reaccional/^{con} 0,5 g de la
5. forma alfa-cristalina obtenida tal como está descrito en la patente belga Nº 698.472, y se agitó la mezcla a temperatura de 75 a 80° por 24 horas más. Se filtró la suspensión blanca así obtenida, se lavó el residuo con una solución acuosa al 10% de cloruro sódico, hasta que las lavanzas quedaron exentas
10. de iones de nitrato, y se secó en vacío a temperatura de 50 a 70°. Se obtuvo un polvo casi blanco, que contenía la forma alfa-cristalina termoestable además de un poco de cloruro sódico.

EJEMPLO 2

15. En un matraz de 1500 cc, provisto de agitador, condensador y colector de destilación, se depositaron alrededor de 400 cc de agua (total de 700 cc menos el contenido de agua del material de partida húmedo) y 175 g de cloruro sódico. Se añadieron 180 g (0,2 moles) del material de partida
20. la sal disódica del ácido 4,4'-bis[2"-fenilamino-4"-(N-metil-beta-hidroxi-etilamino)-s-triacinil-(6")-amino]-etilben-2,2'-disulfónico, amarilla, al 100% (peso molar, 900), producida según la práctica anterior, en forma de torta



- húmeda (alrededor de 480 g), se vertieron 180 g de acetona al 100%, se ajustó la mezcla reaccional a pH de 8,5 a 10,0 y se calentó en reflujo, a temperatura de 60 a 62°, la suspensión obtenida. Se añadieron como cristales de siembra
5. alrededor de 0,2 g de la forma alfa-cristalina termoestable y se mantuvo la mezcla a temperatura de 60 a 62° por dos horas más. Después de este tiempo, el producto quedó completamente convertido a la forma alfa-cristalina blanca deseada. De la mezcla reaccional, que tenía un volumen total de unos 1150 cc,
10. se destiló luego una mezcla de acetona y agua, empezando a una temperatura interna de 62° y terminando a temperatura de 103 a 104°. Se enfrió el residuo hasta temperatura de 30 a 40°, se la filtró y se le secó en vacío a temperatura de 80 a 120°. El rendimiento fue de unos 220 g al 82%; en seco, alrededor de 180 g al 100%. Se recuperaron 200 a 210 g de acetona.
15. al 80% = alrededor de 164 g al 100%.

EJEMPLO 3

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 2, salvo que se usaron 100 g de n-butanol (al 100%), se calentó la
20. suspensión a 85-90° y después de la adición de los cristales de siembra se mantuvo la temperatura a 90-92° (ligero reflujo).

Si en este ejemplo se reemplaza el n-butanol por isopropanol, se obtiene un procedimiento equivalente, que da también la forma alfa-cristalina.



EJEMPLO 4

Se calentó en reflujo durante 5 minutos una mezcla reaccional, a la que se añadieron 80 g de cloruro sódico, para proseguir el calentamiento en reflujo por 15 minutos.

5. Esta mezcla reaccional se obtuvo procediendo de la manera siguiente:

10. En un matraz de 2 litros, provisto de agitador, electrodo, termómetro de control, condensador de reflujo y embudo de carga, se depositaron y mezclaron 375 g de hielo triturado y 300 g de metiletilcetona (MEK). La temperatura bajo a -7° . Se agregaron luego 50 g de cloruro de tricloroetano (0,271 moles) y, con buena agitación, 50 g de ácido diaminoestilbendisulfónico (DAS) en polvo seco al 100% (0,135 moles). Sin dilación y con mezcla a fondo se añadieron 28,8 g de
15. carbonato sódico al 100% (0,271 moles) en forma de 195 cc aproximadamente de una solución al 15%, en el curso de unos 30 a 40 minutos y con pH de 3-4 al principio y de 5-6 al final de la adición. Se utilizó un baño de hielo para mantener la temperatura a un máximo de $+5^{\circ}$. Con ácido R se
20. obtuvo una prueba de vestigios hasta ligera presencia de DAS libre. Resultó una lechada homogénea, de color amarillo canela, fácil de agitar.

Se dejó luego que la temperatura alcanzará 20° y se añadieron en 5 minutos 25,2 g de anilina (0,271 moles). Se



- ajusto el pH a 8-8,5 con 22 g de hidróxido sódico al 50% (0,275 moles). (Al principio de la adición del hidróxido sódico al 50%, el pH fue de 4-5 aproximadamente). Esta condensación de anilina dura unos 15 a 20 minutos, hasta que el
5. pH es estable y está añadida la cantidad teórica de hidróxido sódico al 50%. La condensación es exotérmica y se obtiene una temperatura de 27 a 30° aproximadamente. Después de terminar los ajustes del pH, se obtiene con ácido R una prueba negativa hasta de vestigios para la anilina libre.
10. Resulta una lechada amarilla, claramente homogénea.

- Luego se calentó la mezcla reaccional a 50°. Se añadieron de una vez 22,9 g (0,305 moles) de N-metiletanolamina y se inicio el calentamiento en reflujo. Se obtuvo un
15. pH inicial de 10 aproximadamente (10-12 de la gama estrecha del papel de pH), que decreció rápidamente. Durante esta reacción se ajustó el pH a 10-11 (10-12 de la gama estrecha del papel de pH) con 24,5 g aproximadamente de hidróxido sódico al 50% (0,306 moles). Esto da la mezcla reaccional mencionada al principio de este ejemplo.

20. Empezando a 73°, se destiló despacio la MEK. A 75° se obtuvo una masa reaccional viscosa, que empezó a fragmentarse durante una hora en que se la mantuvo a esta temperatura. Se obtuvo un producto amarillento claro. Cuando se hubo eliminado toda la MEK a 100°, se obtuvo un producto
25. claro arenoso. Se eliminaron 400 cc de MEK/agua. Se enfrió.



MEK hasta llegar a una temperatura de 99-100° y entonces se enfria la mezcla reaccional hasta 85°, se filtra y se seca a 85° el producto deseado de la forma alfa.

EJEMPLO 6

5. Siguiendo el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 5, se utilizaron 120 g de la sal disódica del ácido disulfónico mencionado, 700 g de agua, 300 g de MEK y una mezcla de 175 g de acetato sódico y 10 g de carbonato sódico. Rendimiento: 122 g de producto de la forma alfa, ligeramente amarillento.
- 10.

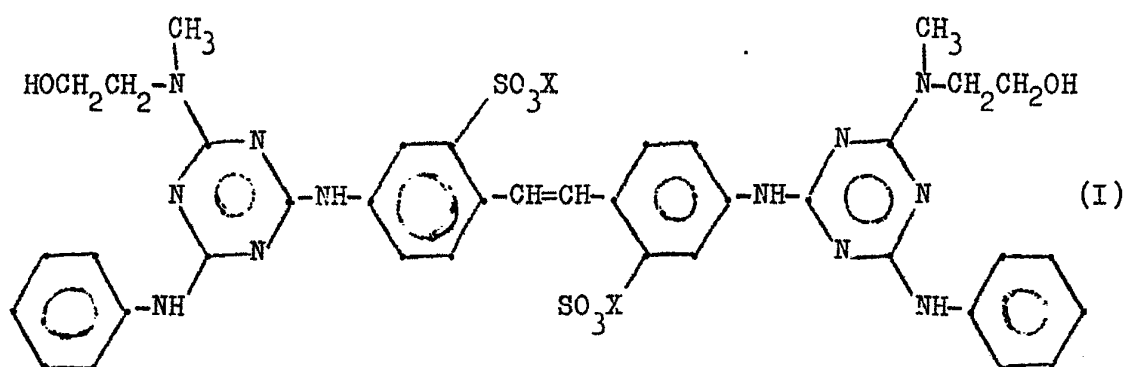


N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 638.066 del 12 de Mayo de 1967.

5. 1. Un procedimiento para la producción de una forma cristalina termoestable de un derivado de bis-triacinilemino-estilbeno, caracterizado por:

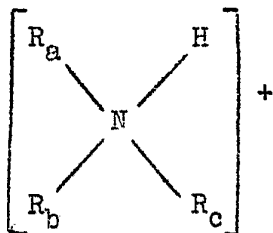
- calentarse a temperaturas de reflujo una forma térmicamente inestable del compuesto de la fórmula



10. donde X representa un ion de metal alcalino o un ion amónico de la fórmula



5.



- donde cada uno de los símbolos R_a , R_b y R_c representa hidrógeno, alquilo inferior o hidroxialquilo inferior; o bien R_a y R_b , cuando se toman junto con el átomo de hidrógeno al que están ligados, representan pirrolidino, piperidino o morfolino,
10. en un medio de reacción constituido esencialmente por un disolvente orgánico inerte soluble en agua y una solución acuosa de un electrolito de la clase constituida por una sal sódica, soluble en agua, de un ácido mineral y la sal sódica, soluble
15. en agua, de un ácido mono- o di-hidroxicarboxílico alifático inferior, saturado, insustituido o hidroxil-sustituido, o mezclas respectivas, siendo la concentración de dicha sal sódica en dicho electrolito suficiente para impedir que el compuesto de la fórmula I se disuelva en la solución de electrolito,
20. - mantenerse la mezcla reaccional a tales temperaturas de reflujo hasta que dicha forma térmicamente inestable esté



ción 1, caracterizado en que la normalidad del electrolito es a lo menos de 2,5 aproximadamente.

5. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el electrolito en cuestión es un haluro de sodio.

6. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que el electrolito en cuestión es el cloruro de sodio.

10. 7. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que X en la fórmula I, representa sodio.

15. 8. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la conversión de una forma térmicamente inestable a una forma termoestable se ayuda por la introducción de cristales de siembra, termoestables, en la mezcla reaccional.

20. 9. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la conversión de una forma térmicamente inestable a una forma termoestable se ayuda por introducción de sustancias alcalinas en la mezcla de reacción.

10. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la mezcla reaccional se man-



tiene a pH de 7 aproximadamente o más.

11. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la proporción de disolvente orgánico respecto a agua en el medio reaccional se halla en la gama de 5 a 50% de disolvente por 95 a 50% de agua.

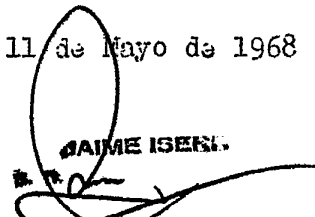
12. Un procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado en que la proporción de disolvente orgánico respecto a agua en el medio reaccional se halla en la gama de 15 a 35% de disolvente por 85 a 65% de agua.

10. 13. Un procedimiento para la producción de una forma cristalina termoestable de un derivado de bis-triacinilamino-estilbena.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 de Mayo de 1968

p.a.


JAIME ISERI.
ENCARGADO JOSÉ RODRÍGUEZ