



Case 6281/E/DIV

378656

SECCION TECNICA
CLASIFICACION "C"
CLASE <u>607</u>
SUBCLASE <u>c</u>

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

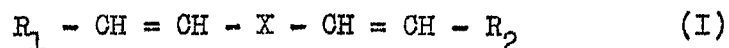
por "PROCEDIMIENTO PARA EL ACLARADO OPTICO DE MATERIALES ORGANICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para el aclarado óptico de materiales orgánicos. Este procedimiento se caracteriza porque compuestos de bis-estilbeno, incoloros hasta ligeramente coloreados a lo sumo, que corresponden a la fórmula

5.



se adicionan a los materiales a aclarar ópticamente antes o durante la modelación definitiva, o se tratan los materiales orgánicos a aclarar ópticamente posteriormente con soluciones o dispersiones orgánicas de los compuestos según la fórmula

10.

- 2 -
378656



mula general.

Aquí, en la fórmula (I) precedente :

- X significa un radical difenílico ligado en posición 4 y 4' a los grupos =CH-;
5. R_1 y R_2 independientemente uno de otro, significan un radical bencénico monocíclico, un radical difenílico o un radical naftalínico;
- y uno a lo menos de los sistemas cíclicos
10. R_1 , R_2 y X contiene un grupo de ácido sulfónico, eventualmente degradado en la función, un grupo sulfónico, un grupo de ácido carboxílico, eventualmente degradado en la función, un grupo de nitrilo, un grupo de hidroxilo, un grupo de mercapto o un grupo de metilo.
15. Los compuestos de la fórmula (1) pueden estar a lo sumo ligeramente teñidos y por lo tanto no contienen ningún grupo cromóforo, como son los grupos nitro, los grupos azoicos y los radicales antraquinónicos. Los dos radicales R_1 y R_2 pueden ser diferentes entre sí o, de preferencia, iguales uno a otro. Por lo demás, estos com-
20. puestos contienen en cualquier posición uno a lo menos y por ejemplo hasta cuatro, pero de preferencia dos, de los substituyentes que se han mencionado. Cuando están presentes cuatro de tales substituyentes, éstos se hallan de conveniencia dispuestos por pares iguales entre sí y simétricamente, Así, la molécula del compuesto de bis-estil-
25. beno puede contener por ejemplo, junto a dos grupos de ácido carboxílico o preferentemente dos grupos de ácido sulfónico, también dos grupos de nitrilo o asimismo dos a seis

378656

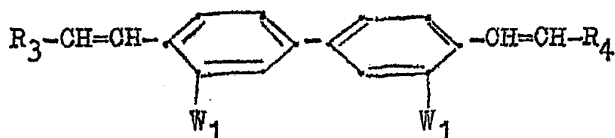


- grupos de metilo. En calidad de grupos de ácido sulfónico y de grupos de ácido carboxílico están indicados los grupos de ácido libres de la fórmula $-\text{SO}_3$ -catión o $-\text{COO}$ -catión (donde el catión es, de conveniencia, hidrógeno, metal alcalino o amonio) y los respectivos grupos de -
5. gradados funcionalmente, como grupos de éster de ácido sulfónico y de ácido carboxílico, en particular los grupos de ésteres alquílicos con 1 a 18 átomos de carbono en el
10. radical alquílico, y los grupos de amida de ácido sulfónico y de ácido carboxílico; estos últimos pueden contener un grupo H_2N o, por ejemplo, un grupo de monoalquilamida o dialquilamida con 1 a 4 átomos de carbono por radical alquílico. Entre los grupos sulfónicos cabe señalar en
15. primer término los grupos alquilsulfónicos, como metil-sulfona, etilsulfona o fenilsulfona.

- Además de estos substituyentes, los compuestos bis-estibénicos pueden contener todavía otros, por ejemplo átomos de halógeno (como el bromo, pero en particular
20. el cloro), grupos alcofílicos (en particular, los de 1 a 4 átomos de carbono, como metoxilo y etoxilo), grupos alquílicos con 2 a 10 monos y 18 a lo sumo, pero preferentemente 4, átomos de carbono (como etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo y butilo terciario) y también grupos de
25. trifluorometilo.

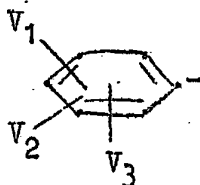
Los compuestos de la fórmula (1) con importancia práctica puede definirse por medio de la fórmula

378656

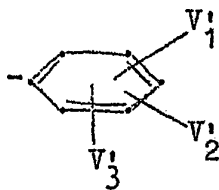


en la que

5. R_3 representa difenililo o un radical



10. R_4 representa fenilo, difenililo, alfa- o beta-naftilo o un radical



15. (en estas dos últimas fórmulas,

V_1 y V'_1 pueden ser iguales o diferentes y significan un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres, amidas o haluros; un grupo de ácido carboxílico, así como sus sales, ésteres o amidas; el grupo nitrilo, un grupo sulfónico, un grupo metílico o un grupo hidroxílico;

20.

V_2 y V'_2 pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono, halógeno o un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; y

25.

V_3 y V'_3 pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de

378656



carbono);

5. W_1 representa un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo carboxílico, así como sus sales, ésteres o amidas, el grupo nitrilo o halógeno; y
- I) uno de los símbolos W_1 ó V_1 y/o V_1' puede significar un átomo de hidrógeno;
10. II) W_1 es distinta de hidrógeno siempre que R_3 y/o R_4 representen el radical difenilílico.
- En calidad de grupo de ácido sulfónico o carboxílico funcionalmente degradado entran en cuenta predominantemente, dentro del cuadro de este invento, sus ésteres, sus amidas y sus haluros. Mientras de los ésteres de naturaleza aromática o aralifática tienen interés práctico los ésteres fenílicos (eventualmente substituídos) y bencílicos, de los ésteres alifáticos están indicados sobre todo los ésteres alquílicos con 1 a 18 átomos de carbono.
- 15.
20. Entre las amidas de dichos ácidos deben entenderse, no sólo los representantes insubstituídos, sino también los monosubstituídos y disubstituídos, y el componente substituidor puede ser tanto de naturaleza aromática (anilida) o aralifática como, en particular, de naturaleza alifática o cicloalifática.
25. También en este caso los miembros alifáticos no tienen por lo general más de 18 átomos de carbono y pueden estar substituídos con grupos hidroxílicos, átomos de halógeno, grupos alcoílicos, grupos de nitrilo, grupos carboxílicos o carboalcoílicos, grupos sulfónicos,

378656



grupos amínicos y grupos alquilamínicos.

Entre los haluros de ácido merecen mención sobre todo los cloruros y los bromuros.

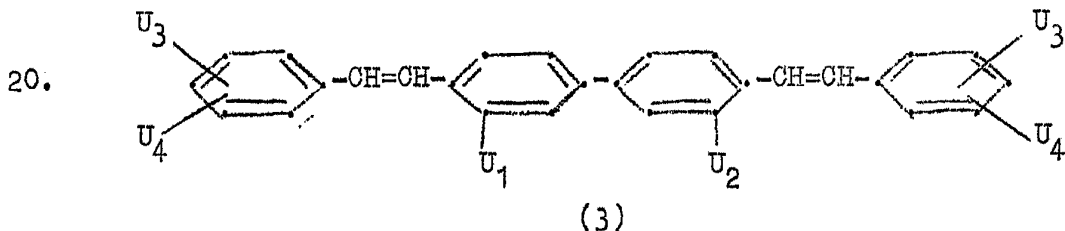
5. Aunque entre las sales tienen importancia predominante los tipos solubles en agua (sales alcalinas, amónicas o amínicas), en determinados casos pueden ser sumamente interesantes otras sales, por ejemplo las sales de bario o de calcio.

10. Entre las sulfonas, cabe señalar las arilsulfonas y las aralquilsulfonas (como fenil- y bencil-sulfona), así como las alquilsulfonas con grupos alquílicos inferiores (de 1 a 4 átomos de carbono).

Para el significado de halógeno como sustituyente, cabe considerar sobre todo el flúor y el cloro.

15. Compuestos de interés preferente dentro del cuadro de las fórmulas (1) ó (2) son los compuestos de bis-estilbe no que a continuación se reseñan en A y B:

A. Los compuestos de la fórmula



en la que uno a lo menos, y preferentemente dos a lo sumo, de los símbolos

25. U_1 a U_4 significa un grupo de ácido sulfónico (eventualmente, degradado en la función); un radical benecénico substituído ulteriormente por un grupo de ácido sulfónico; un grupo sulfónico; un grupo de ácido carboxílico (eventualmente,



378656

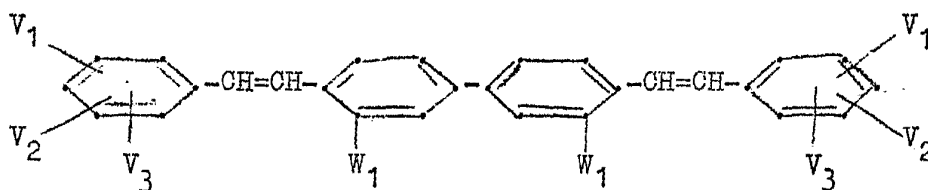
degradado en la función); un grupo de nitrilo o un grupo de metilo;

y los demás símbolos

5. U_1 a U_4 , independientemente uno de otro, significan un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoílico con 1 a 12 átomos de carbono; un átomo de cloro o un radical bencénico;

o bien dos substituyentes vecinos

10. U_3 y U_4 significan, juntos, un grupo metilendioxicilo, B. Los compuestos de la fórmula



15.

en la que

20. V_1 significa un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres, amidas o haluros; un grupo de ácido carboxílico, así como sus sales, ésteres o amidas; el grupo nitrilo un grupo sulfónico, un grupo metílico o un grupo hidroxílico;
- V_2 significa hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoílico con 1 a 12 átomos de carbono, halógeno o un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas;
25. V_3 representa hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono;



378656

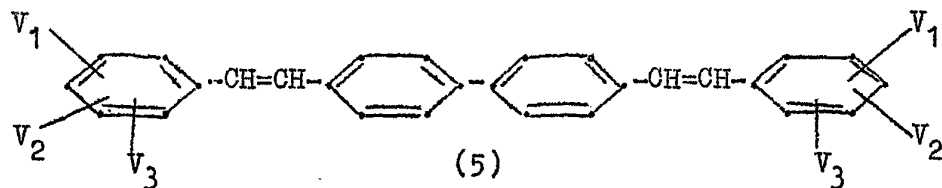
5. W_1 significa un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono; un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono; un grupo carboxílico así como sus sales, ésteres o amidas; el grupo nitrilo o halógeno;

y uno de los símbolos

W_1 ó V_1 puede significar además un átomo de hidrógeno.

10. Dentro de las fórmulas anteriores cabe destacar dos subgrupos importantes, de los cuales uno contiene, insustituído, el miembro difenilénico central (tipos C a H), mientras el otro grupo contiene en el miembro difenilénico central los substituyentes obligatorios según la fórmula (1) (tipos J a N). Se trata de los grupos de compuestos siguientes:

15. c. Los compuestos de la fórmula



20. en la que

V_1 significa un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres amidas o haluros; un grupo de ácido carboxílico, así como sus sales, ésteres o amidas; el grupo nitrilo; un grupo sulfónico; un grupo metílico o un grupo hidroxílico;

25.

V_2 significa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono, halógeno o un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales,

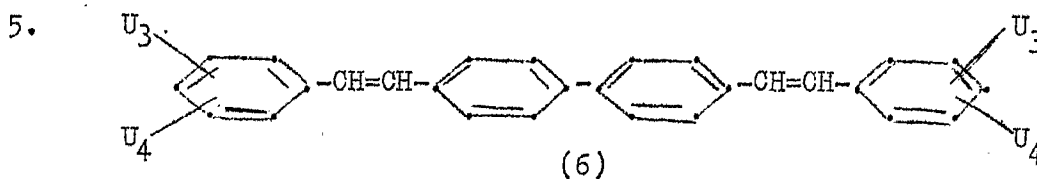
378656



ésteres o amidas; y

V₃ significa hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono.

D. Los compuestos de la fórmula



en la que

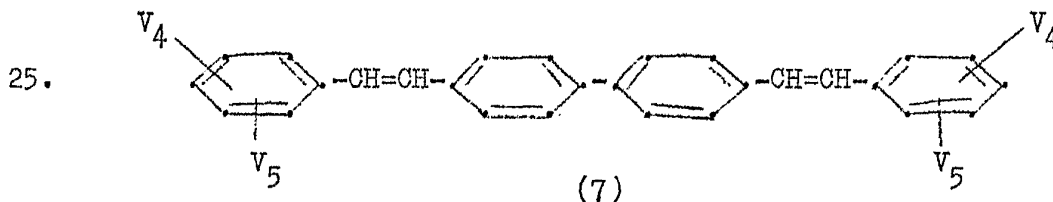
10. U₃ significa un grupo de ácido sulfónico (eventualmente, degradado en la función); un radical bencénico substituído ulteriormente por un grupo de ácido sulfónico; un grupo sulfónico, un grupo de ácido carboxílico (eventualmente, degradado en la función), un grupo de nitrilo o un grupo de metilo; y

15.

U₄ significa uno de los substituyentes correspondientes a la definición de U₃ que acaba de indicarse o un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico con 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoílico con 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de cloro o un radical bencénico.

20.

E. Los compuestos de la fórmula



en la que

V₄ significa un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; un grupo de éster

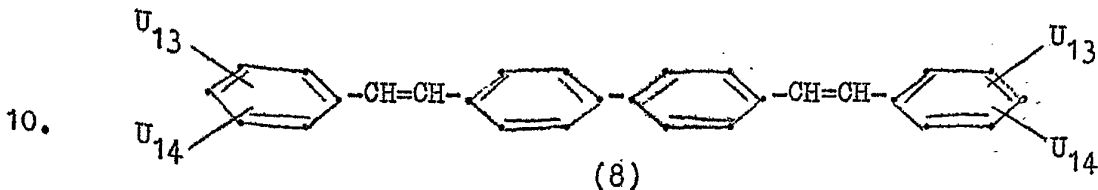


378656

carboxílico, así como sus sales, ésteres o amidas; o el grupo nitrilo; y

5. V_5 significa hidrógeno; un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono.

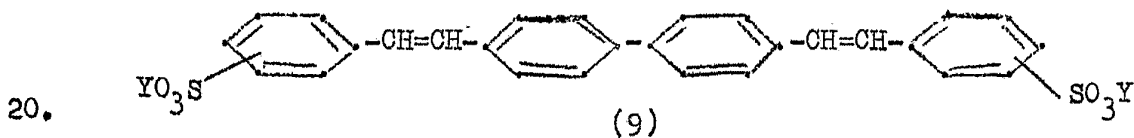
F. Los compuestos de la fórmula



en la que

15. U_{13} significa un grupo de ácido sulfónico; y U_{14} significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo alquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo.

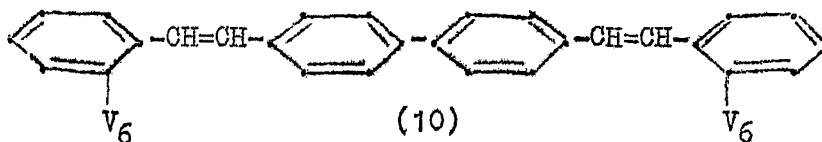
G. Los compuestos de la fórmula



en la que

25. Y significa un catión; y los grupos YO_3S se hallan preferentemente en posición orto respecto a los grupos $-CH=$.

H. Los compuestos de la fórmula





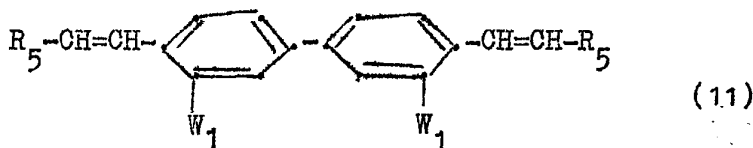
378656

en la que

V₆ significa un grupo de ácido sulfónico, sus sales o sus amidas.

J. Los compuestos de la fórmula

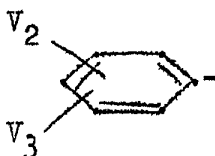
5.



en la que

R₅ significa un radical naftílico o el radical

10.



(donde

V₂ representa hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoxílico con 1 a 12 átomos de carbono, halógeno o un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; y

15.

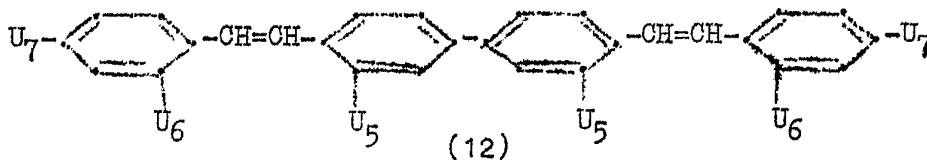
V₃ representa hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono); y

20.

W₁ significa un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono; un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono; un grupo carboxílico, así como sus sales, ésteres o amidas; el grupo nitrilo o halógeno.

25.

K. Los compuestos de la fórmula



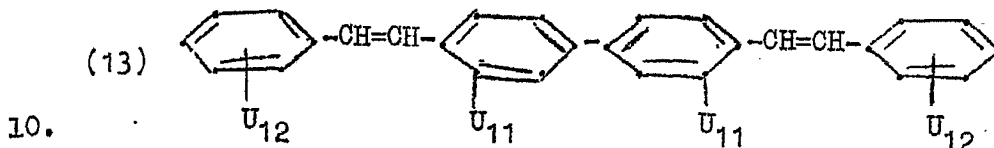


378656

en la que uno de los símbolos

5. U_5 , U_6 y U_7 significa un grupo de ácido sulfónico o carboxílico (eventualmente, degradado en la función) o un grupo nitrilo; mientras que los otros dos símbolos significan átomos de hidrógeno.

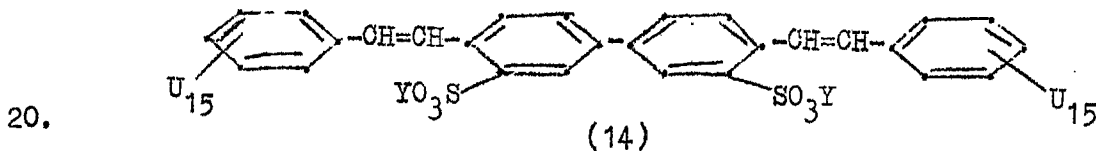
L. Los compuestos de la fórmula



en la que uno de los símbolos

15. U_{11} y U_{12} significa un grupo de ácido sulfónico, mientras el otro significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo alquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo o un grupo de nitrilo.

M. Los compuestos de la fórmula



en la que

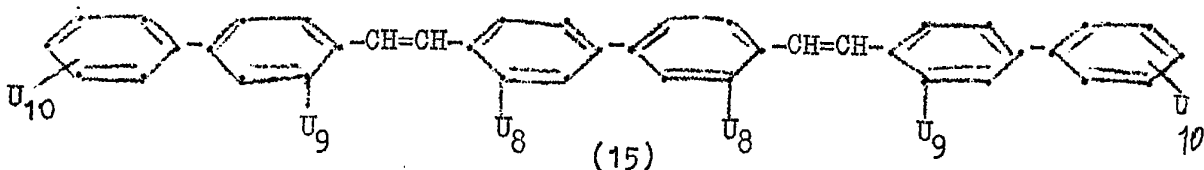
25. U_{15} significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo de nitrilo, un grupo de alquilo o alcoxilo con 4 átomos de carbono a lo sumo, un grupo fenílico (eventualmente, provisto de grupos de ácido sulfónico), un grupo fenoxílico, un radical bencénico o un grupo de ácido carboxílico (eventualmente, degradado en la función); e

378656



Y significa un catión.

N. Los compuestos de la fórmula



en la que uno o dos de los símbolos

U_8 , U_9 y U_{10} significan un grupo de ácido sulfónico,

mientras los otros dos símbolos significan

10. átomos de hidrógeno, o bien el otro símbolo significa un átomo de hidrógeno.

Los compuestos de bis-estilbeno de las fórmulas

(1) a (15) pueden prepararse en analogía con métodos ya de sí conocidos. Por lo general, se procede haciendo reac-

15. cionar, en la proporción molecular 1:2, compuestos de la fórmula



con compuestos de la fórmula



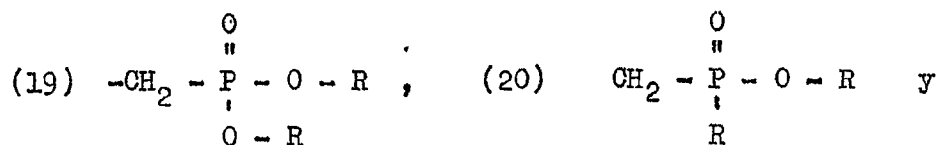
20. donde

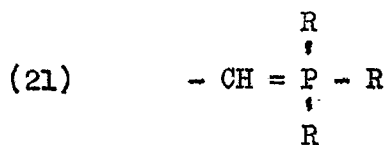
X significa un radical difenílico, ligado en posición 4 y 4' a Z_1 ;

R_1 y R_2 significa un radical bencénico monocíclico, un radical difenílico o un radical naftalínico;

25. y uno de los símbolos

Z_1 y Z_2 significa un grupo $O=CH$, mientras el otro significa una de las agrupaciones de las fórmulas





en las cuales

5. R representa un radical alquílico (eventualmente substituído con ulterioridad), de preferencia con 6 átomos de carbono a lo sumo; un radical arílico (de preferencia, fenílico); un radical cicloalquílico (de preferencia, ciclohexílico);
10. o un radical aralquílico (de preferencia, bencílico); y uno a lo menos de los sistemas cíclicos presentes en las materias de partida contiene un grupo de ácido sulfónico (eventualmente, degradado en la función), un grupo sulfónico, un grupo de ácido carboxílico (eventualmente, degradado en la función), un grupo de nitrilo, un grupo hidroxílico, un grupo mercapto o un grupo metílico (como también se define en la descripción anterior de las
15. materias),
20. y, eventualmente, por efectuarse en estos substituyentes otras transformaciones todavía.

Según esto, puede hacerse reaccionar, por ejemplo, dialdehidos de la fórmula



con compuestos monofuncionales de la fórmula



o bien monoaldehidos de la fórmula



378656



con compuestos difuncionales de la fórmula



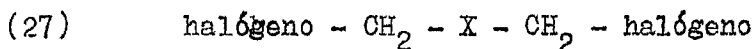
donde

X y R₁ tienen el significado expuesto antes,

5. mientras que

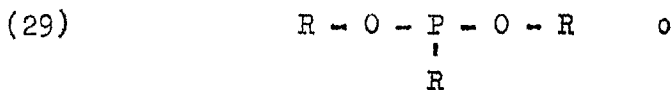
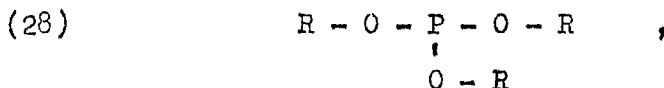
V significa uno de los sustituyentes fosforosos de las fórmulas (19), (20), y (21).

10. Los compuestos de fósforo de las fórmulas (23) y (25), necesarios aquí como materias de partida, se obtienen haciendo reaccionar compuestos halogenmetílicos (preferentemente, clorometílicos) de las fórmulas



con compuestos de fósforo de las fórmulas

15.



20.



En estas fórmulas

25. R tiene el significado expuesto antes, aunque los radicales R ligados a oxígeno son de preferencia grupos alquílicos inferiores, y los radicales R ligados directamente a fósforo, por el contrario, son de preferencia radicales arílicos (como los radicales bencénicos).



378656

Aquí, tanto las reacciones para la preparación de las materias de partida como las reacciones para la preparación de las materias finales pueden realizarse de la manera ordinaria.

5. Para la preparación de los compuestos de la fórmula (2), que se hallan en primer plano del interés práctico, entran en cuenta según esto dos variantes esenciales. Estas se caracterizan por hacerse reaccionar en la proporción molecular 1:2 compuestos de la fórmula

10.

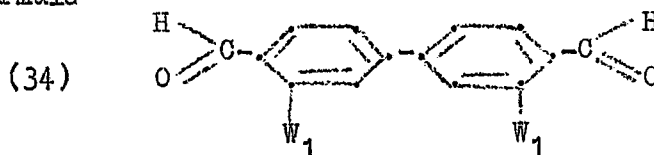


con compuestos de las fórmulas

15.



o bien, en la proporción molecular 1:2, compuestos de la fórmula



20.

con compuestos de las fórmulas



Aquí

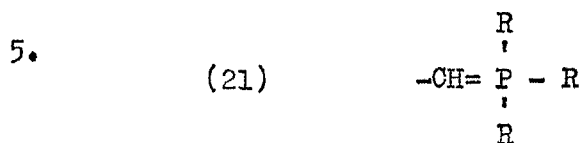
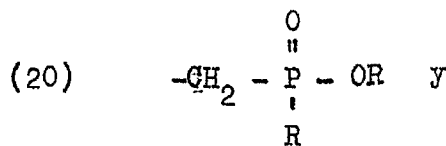
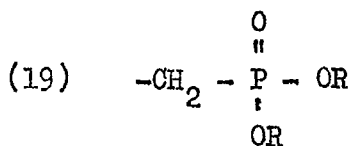
25.

R_3 , R_4 y W_1 tienen el significado que se ha expuesto en la fórmula (2),

mientras que

Z_3 representa una de las agrupaciones de las fórmulas

378656

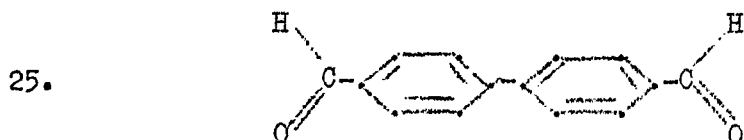


en las que

10. R significa un radical alquílico (eventualmente, substituido con ulterioridad), un radical arílico, un radical cicloalquílico o un radical aralquílico.

15. La reacción se efectúa en ambos casos dejando actuar los componentes en presencia de un compuesto alcalino fuertemente básico y en presencia de un disolvente fuertemente polar, de preferencia hidrófilo; pero en el caso de emplearse hidróxidos alcalinos como compuesto alcalino fuertemente básico, estos hidróxidos alcalinos deben tener un contenido de agua del 25% a lo sumo.

20. De manera correspondiente, un procedimiento para la preparación de los compuestos de la fórmula (5) se caracteriza por hacerse reaccionar, en la proporción molecular 1:2, el dialdehído de la fórmula

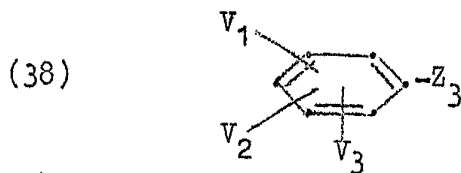


(37)

378656

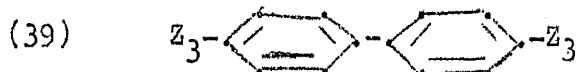


con un compuesto de la fórmula



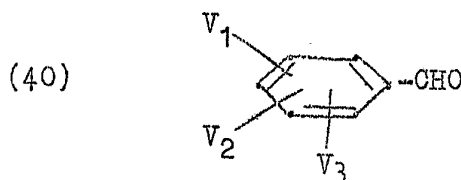
o bien, en la proporción molecular 1:2, un compuesto de la fórmula

5.



con un compuesto de la fórmula

10.

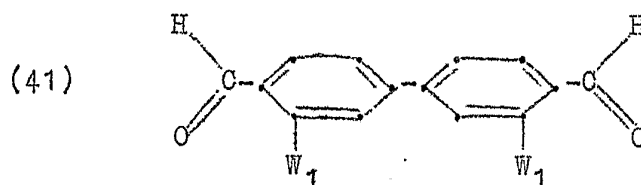


y ambos casos la reacción se efectúa tal como se ha descrito antes.

15.

De manera correspondiente, se llega a compuestos de la fórmula (11) haciendo reaccionar un aldehído de la fórmula

20.

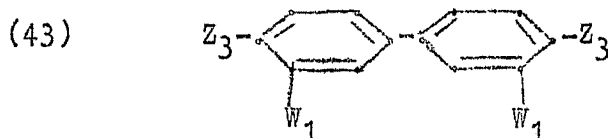


con un compuesto de la fórmula



o bien un compuesto de la fórmula

25.



con un aldehído de la fórmula



378656



y también aquí la reacción se efectúa tal como se ha caracterizado antes .

En calidad de disolventes para el procedimiento de preparación de compuestos de la fórmula (1) que se ha descrito antes, cabe señalar, por ejemplo, el tolueno, el xileno, el clorobenceno, los alcoholes (como, por ejemplo, el etanol) y el éter monometílico de etilenglicol; pero de preferencia, la N-metilpirrolidona, la dimetilformamida, la dietilformamida, la dimetilacetamida o el sulfóxido de dimetilo.

La temperatura a que se efectúa la reacción puede oscilar dentro de amplios límites. Se la determina :

- a) por la estabilidad del disolvente empleado frente a los componentes de la reacción, y en particular frente a los compuestos alcalinos fuertemente básicos;
- b) por la reactividad de los componentes de la condensación; y
- c) por la actividad de la combinación disolvente-base como agente de condensación.

De preferencia se halla más o menos en el intervalo de 30 a 60°C; pero en muchos casos pueden lograrse ya resultados satisfactorios a la temperatura ambiente (alrededor de 20° C) de una parte, o, de otra parte, a temperaturas de 100°C, e incluso a la temperatura de ebullición del disolvente, cuando esto se desea por motivos de ahorro de tiempo o para incluir un agente de condensación menos activo, pero más barato. Fundamentalmente, son posibles también, por lo tanto, temperaturas de reacción en el intervalo de 10 a



378656

1802 C.

- En calidad de compuestos alcalinos fuertemente básicos entran en cuenta sobre todo los hidróxidos, las amidas y los alcoholatos (de preferencia, los de alcoholes primarios de 1 a 4 átomos de carbono) de los metales alcalinos, aunque, por motivos económicos, tienen interés predominante los del litio, del sodio y del potasio. Pero fundamentalmente y en casos especiales pueden emplearse también con éxito sulfuros y carbonatos alcalinos, compuestos aril-alcalinos (como, por ejemplo, fenil-litio) o aminas fuertemente básicas (con inclusión de las bases amónicas, por ejemplo los hidróxidos de trialquilamonio).

- Los nuevos compuestos de la fórmula (1) tienen, en estado de disolución o de división fina, una notable fluorescencia. Se los puede emplear para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos, o respectivamente materiales que contengan sustancias orgánicas, de peso molecular alto o bajo.

- Cabe indicar aquí a título de ejemplos los grupos siguientes de materiales orgánicos, en cuanto atañe a una aclaración óptica:

I. - Materiales orgánicos sintéticos de peso molecular alto o muy alto;

- a) Productos de polimerización a base de compuestos orgánicos que contengan enlaces dobles polimerizables de carbono-carbono, es decir, sus homopolimerizados o copolimerizados, lo mismo que sus productos de tratamiento ulterior, como por ejemplo productos de reticulación, de injerto o de desin-

378656



- tegración, encabezamientos de polimerizado, etc. como ejemplos de los cuales cabe señalar; polimerizados a base de ácidos carboxílicos alfa, beta-insaturados, en particular de compuestos acrílicos y de hidrocarburos olefínicos (especialmente poli-alfa-olefinas), polimerizados a base de compuestos vinílicos y vinilidénicos de hidrocarburos halogenados, de aldehidos, cetonas o compuestos alílicos insaturados, sus productos de polimerización por injerto o de reticulación (por ejemplo, reticuladores bifuncionales o polifuncionales) de productos obtenibles por desintegración parcial, modificación de agrupaciones reactivas, etc.
5. b) Otros productos de polimerización, como los obtenibles, por ejemplo, por abertura del anillo, como poliamidas del tipo de la policaprolactama; y asimismo polimerizados de formaldehido o polímeros obtenibles lo mismo por poliadición que por policondensación, como poliésteres, politioéteres, poliacetales y tioplastos;
10. c) productos de policondensación o precondensados a base de compuestos difuncionales o polifuncionales con grupos condensables, sus productos de homocondensación y condensación mixta y asimismo los productos del tratamiento ulterior, de los cuales cabe citar, a título de ejemplos:
15. poliésteres, saturados (en particular aromáticos, como, por ejemplo, el tereftano de polietileno) o insaturados (por ejemplo, policondensados de
- 20.
- 25.

378656



- ácido maleico-dialcohol, así como sus productos de reticulación con monómeros de vinilo yuxtapolimerizables), ramificados o sin ramificar (como, por ejemplo, las resinas alquídicas), poliamidas (por ejemplo, el adipato de hexametilendiamina), resina de maleinato, resinas de melamina, resinas fenólicas (novolacas), resinas de anilina, resinas de furano, resinas de carbamida y respectivamente también sus precondensados y productos de estructura análoga, policarbonatos y resinas de silicona; y
5. d) productos de poliadición, como poliuretanos (reticulados y sin reticular) y resinas epóxicas.
10. II. - Materiales orgánicos semisintéticos, como por ejemplo ésteres y ésteres mixtos (acetato, propionato) de celulosa; nitrocelulosa, éster de celulosa, celulosa regenerada (viscosa, celulosa de amoníaco cúprico) o sus productos de tratamiento ulterior, y plásticos de caseína.
15. III. - Materiales orgánicos naturales de origen animal o vegetal; por ejemplo, a base de celulosa o de proteínas, como lana, algodón, seda, rafia, yute, cáñamo, pieles y pelos, cuero, pastas de madera en división fina, resinas naturales (como colofonia, y en particular resinas para barnices), además de caucho, gutapercha, bálata y sus productos de tratamiento ulterior y de modificación, productos de desintegración y productos obtenibles por degradación de grupos reactivos.
20. 25.

Los materiales orgánicos que entran en cuenta pueden hallarse en los más diversos estados de elaboración (materias primas, productos semiacabados, o produc-



378656

- tos acabados) y de agregación. Por una parte, pueden hallarse en forma de los más diversos artículos moldeados, o sea, por ejemplo, en forma de cuerpos de extensión predominantemente tridimensional, como placas, perfiles, piezas, de fundición inyectada o las más diversas piezas de trabajo, recortes o granulados y materias de espuma; en forma de cuerpos de configuración predominantemente bidimensional, como películas, láminas, barnices, impregnaciones y revestimientos; o en forma de cuerpos de configuración predominantemente unidimensional, como hilos, fibras compuestas y alambres. Por otra parte, dichos materiales, aún en estados no moldeados, pueden hallarse en las más diversas formas de división y de agregación, homogénea o no homogénea; por ejemplo, en forma de polvos, de soluciones, de emulsiones, de dispersiones, de látices, soles, geles, masillas, pastas, ceras, masas adhesivas y masas para espátular, etc.

- Los materiales fibrosos pueden hallarse, por ejemplo, en forma de filamentos sin fin, fibras de hebra, compuestas, cinta de extrusión, hilos, vellones de fibra, filtros, guatas, artículos de floculación o de tejidos textiles o vendajes textiles, géneros de punto y asimismo como papel, cartones o pastas para papel, etc.

- Los compuestos utilizables según este invento tienen también importancia para el tratamiento de materiales orgánicos textiles, como los tejidos textiles. Siempre que se hayan de aclarar ópticamente según este invento substratos de fibras como los mencionados antes, ello se realiza con ventaja en medio acuoso en el que los compues-

378656



- tos respectivos se hallen en forma finamente dividida (de suspensión, o eventualmente de soluciones). A veces pueden añadirse para el tratamiento agentes dispersantes, como por ejemplo jabones, éteres poliglicólicos de alcoholes grasos, aminas grasas o alquilfenoles, lejía residual de celulosa sulfítica o productos de condensación de ácidos naftalinsulfónicos (eventualmente alquilados) con formaldehído. Muy conveniente resulta actuar en baño neutro, débilmente alcalino ó ácido. Asimismo es ventajoso que el tratamiento se realice a temperaturas elevadas, de unos 50 a 100° C, por ejemplo a la temperatura de ebullición del baño o en sus cercanías (alrededor de 90° C). Para la refinación según este invento, entran también en cuenta las soluciones en disolventes orgánicos.
5. Los nuevos aclaradores ópticos que cabe emplear según este invento pueden además añadirse o incorporarse a los materiales antes de su modelación o durante ella. Así, por ejemplo, en la preparación de películas u otros cuerpos moldeados se los puede añadir a la masa de prensa, a la masa para la colada de inyección, etc. o, antes de la hilatura, disolver, dispersar o distribuir finamente de otra manera en la pasta para hilar. Los aclaradores ópticos pueden agregarse también a las materias de partida, a las mezclas de reacción o a los productos intermedios para la preparación de materiales orgánicos totalmente sintéticos o semisintéticos, o sea también antes de la reacción química o durante ella, por ejemplo en una policondensación (o sea también a precondensados), en una polimerización (o sea también a prepolímeros) o en una poliadición.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

378656



Las nuevas substancias de aclaración óptica se distinguen por muy buena estabilidad térmica, solidez a la luz y estabilidad frente a la migración, así como por gran rendimiento.

5. La cantidad de los nuevos aclaradores ópticos que cabe emplear según este invento, respecto al material que se ha de aclarar ópticamente, puede oscilar dentro de amplios límites. Ya con cantidades muy pequeñas (en ciertos casos, por ejemplo, de 0,001 % en peso) puede lograrse un efecto manifiesto y duradero. Pero también pueden emplearse cantidades hasta 0,5 % en peso, aproximadamente, y más. Para la mayoría de las necesidades prácticas interesan preferentemente cantidades entre 0,01 y 0,2 % en peso.
- 10.

15. Los nuevos compuestos utilizables como aclaradores pueden, por ejemplo, emplearse de la manera siguiente :

- a) En mezcla con colorantes o pigmentos como adición a baños tintóreos, pastas de estampar, pastas de mordentar o pastas de reserva; y asimismo para el tratamiento ulterior de tinturas, estampados o estampaños mordentados;
20. b) en mezcla con los llamados "carriers", antioxidantes, agentes antiactínicos, estabilizadores térmicos o blanqueadores químicos, o como adición a los baños de blanqueo;
25. c) en mezcla con reticuladores, aprestantes (como el almidón) o aprestos aseguibles por vía sintética; los productos de este invento pueden también añadirse con ventaja a los baños utilizados para lograr un apresto contra el arrugamiento;

378656



- d) en combinación con detergentes; los detergentes y los aclaradores pueden añadirse por separado a los baños de lavado que se utilicen; también es ventajoso emplear detergentes que contengan mezclados los aclaradores; en calidad de detergentes son aptos, por ejemplo, los jabones, las sales de detergentes de sulfonato (como, por ejemplo, de boncimida-zoles sulfonados en el átomo 2 de carbono y substituidos por radicales alquílicos superiores), sales de ésteres monocarboxílicos del ácido 4-sulfotáltico con alcoholes grasos superiores, sales de sulfonatos de alcohol graso, ácidos alquilaril-sulfónicos o productos de condensación de ácidos grasos superiores con ácidos oxisulfónicos o aminosulfónicos alifáticos; asimismo puede recurrirse a detergentes no ionógenos (por ejemplo, éteres poliglicólicos que se derivan de óxido de etileno y alcoholes grasos, alquifenoles o aminas grasas superiores);
5. d) en combinación con materiales de soporte poliméricos (productos de polimerización, de policondensación o de poliadición) en los que los aclaradores, eventualmente junto con otras sustancias, están incluidos en forma disuelta o dispersa; por ejemplo, en agentes de revestimiento, de impregnación o de aglomeración (soluciones, dispersiones y emulsiones) para géneros textiles, vellón, papel y cuero;
10. e) como aditivos para los más diversos productos in-
- 15.
- 20.
- 25.

378656



dustriales, con el fin de hacerlos aptos para el mercado o de evitar inconvenientes en la capacidad de uso; por ejemplo, como adición a colas, adhesivos, pinturas, etc.; y

5. g) en combinación con otros aclaradores ópticos, para lograr compensaciones de matiz y/o un efecto sinérgico.

10. Los compuestos de la fórmula indicada al principio pueden emplearse como escintiladores para diversos fines del arte fotográfico, como para la reproducción electrofotográfico o para la sobresensibilización.

15. Si el procedimiento de aclaración se combina con otros métodos de tratamiento ó. de refinación, es ventajoso que el tratamiento combinado se efectúe con ayuda de preparados que tengan la estabilidad correspondiente. Tales preparados se caracterizan por contener compuestos aclaradores ópticos de la fórmula general indicada al principio como agentes dispersantes, detergentes, carriers, colorantes, pigmentos o aprestantes.

20. En las fórmulas números (2), (4) y (11), así como en las reivindicaciones respectivas, la definición de los sustituyentes V y respectivamente W debe entenderse siempre dentro del cuadro de la definición para la fórmula (1); es decir, en el caso de que los sustituyentes
25. V_1 , V_2 , V_3 o W_1 asuman el significado de hidrógeno, debe cumplirse siempre, a pesar de todo, la condición de la presencia de uno a lo menos de los sustituyentes obligatorios (un grupo de ácido sulfónico, eventualmente degradado en la función, un grupo sulfónico, un grupo de ácido car -

378656

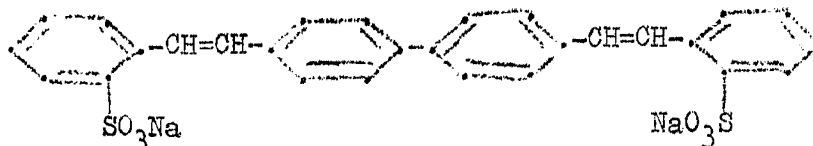


boxílico, eventualmente degradado en la función, un grupo nitrilo, un grupo hidroxílico un grupo mercapto o un grupo metílico).

EJEMPLO 1.-

5. En una suspensión de 60 g de butilato potásico terciario en 125 cc de dimetilformamida anhídrida se instala agitando, a una temperatura de 40 a 50°C y en el curso de 40 minutos, una solución de 32,7 g de sal sódica del ácido benzaldehído-2-sulfónico con un contenido del 70% aproximadamente de ácido sulfónico libre y 22,7 g de 4,4'-bis-(di-
10. toxifosfonometil)-difenilo en 50 cc de dimetilformamida anhídrida (se elimina por filtración un pequeño residuo insoluble), lo que hace que se origine con reacción exotérmica ligera una suspensión de color castaño rojizo. Se continúa
15. agitando la mezcla reaccional una hora todavía a la temperatura de 40 a 50°C y luego se la vierte en 2,5 litros de agua fría. Se calienta en ebullición la solución resultante, turbia y de color amarillo claro, se la filtra y se trata el filtrado caliente con 375 g de cloruro sódico. Con el
20. enfriamiento cristaliza un producto de color amarillo claro, Se le recrystaliza por dos veces en una mezcla de 900 cc de agua y 90 cc de ácido acético glacial, con adición de 150 g de cloruro sódico, y por dos veces en 900 cc y, respectivamente, 500 cc de etanol.
 25. Rendimiento: 4,0 g aproximadamente (14,2 % de la teoría) del compuesto de la fórmula
-

378656



(101)

5.

en forma de agujetas finas, de color amarillo claro.

El 4,4'-bis-(dietoxifosfonometil)-difenilo empleando como materia de partida, puede obtenerse de la manera siguiente :

10.

A 420 g de fosfito de trietilo se añaden en el curso de una hora y a temperatura de 142 a 146° C 301 g de 4,4'-bis-clorometildifenilo en 1200 cc de xileno. Se hierve en reflujo durante 20 horas la mezcla reaccional y luego se destila el disolvente a la presión normal.

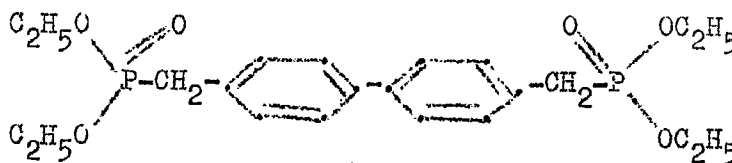
15.

Después de añadir 410 cc más de fosfito de trietilo, se hierve en reflujo la mezcla reaccional durante otras 20 horas, se destila a presión normal el fosfito de trietilo sobrante, se enfría hasta 120° C la mezcla reaccional, se añaden 500 cc de tolueno y se enfría hasta la temperatura ambiente, lo que hace que el producto cristalice y

20.

pueda ser aislado por filtración. Después de recristalización en tolueno, se obtienen 361,5 g (66,3 % de la teoría) de 4,4'-bis-(dietoxi-fosfonometil)-difenilo, de la fórmula

25.



(102)

378656



en forma de polvo cristalino blanco, con punto de fusión de 108 a 110° C.

EjemPlo 2.-

- En una suspensión, bien agitada de 126,5 g de hidróxido potásico en polvo, con un contenido del 89 % aproximadamente, en 500 cc de dimetilformamida anhidra, se introduce despacio, expulsando el aire por medio de una corriente de nitrógeno, una mezcla homogénea de 113,5 g de 4,4'-bis-(dietoxifosfonometil)-difenilo y 129 g de sal sódica del ácido benzaldehído-2-sulfónico, con un contenido de 86 % aproximadamente de ácido sulfónico libre. La temperatura asciende gradualmente hasta 45° C y se la mantiene entre 40 y 45° C por refrigeración con hielo. Se prosigue la agitación a temperatura entre 40 y 45° C durante tres horas todavía y luego se vierte la mezcla reaccional en 3,5 litros de agua destilada, a unos 70° C. A la solución resultante ligeramente turbia, se añaden 1,5 kg de cloruro sódico y al rededor de 1,5 kg de hielo, con lo cual la temperatura de suspensión, de color amarillo pálido, desciende hasta unos 25° C. Mediante adición de ácido clorhídrico al 37%, se ajusta el pH de la suspensión a 7 aproximadamente, se agita durante una hora todavía a la temperatura ambiente, se aspira y se lava el producto con solución de cloruro sódico al 23%. Después de secar, se obtienen alrededor de 158 g de producto bruto, que contiene 21 % de cloruro sódico y 125 g del compuesto de la fórmula (101), lo que corresponde a un rendimiento del 89 % de la teoría. Por recristalización en etanol de la torta húmeda del filtro de succión, se obtienen alrededor de 117 g de producto puro, con un contenido de

378656



cloruro sódico del 13%, correspondiente a un rendimiento puro del 72% de la teoría. Mediante otra reeristalización en alcohol, el producto de la fórmula (101) puede obtenerse libre de sales.

5. Análisis: $C_{28}H_{20}Na_2O_6S_2$
calculado: C 59,78 H 3,58 S 11,40
hallado: C 59,62 H 3,54 S 11,19
Si en lugar de 113,5 g de 4,4'-bis(dietoxifosfonometil)-difenilo se emplean 99,6 g de 4,4'-bis-(dimetoxifosfonometil)-difenilo y 116 g de sal sódica del ácido benzaldehído-2-sulfónico, con un contenido del 88% aproximadamente de ácido sulfónico libre, y se realiza el procedimiento tal como se ha descrito antes, pero con un tiempo de reacción de 5 horas se obtienen alrededor de 163 g de producto
10. bruto, con un contenido de cloruro sódico del 24,5%, lo que corresponde a un rendimiento del 87% de la teoría. Disolviendo el producto bruto en 1600 cc de agua destilada hirviente, clarificando por filtración, lavando con 400 cc de agua destilada hirviente, añadiendo 400 g de cloruro sódico al filtrado límpido, enfriando, separando por succión y secando el producto cristalizado, se obtienen alrededor de 147 g de producto puro de la fórmula (101), con un contenido de cloruro sódico del 18%, lo que corresponde a un rendimiento puro del 86% de la teoría.
15. Si en este procedimiento se emplea, en lugar del hidróxido potásico, una cantidad equivalente de hidróxido sódico con un contenido del 98% aproximadamente, se obtiene el producto de la fórmula (101), con un rendimiento bruto del 73% y un rendimiento puro del 70% de la teoría. Por último,
- 20.
- 25.

378650

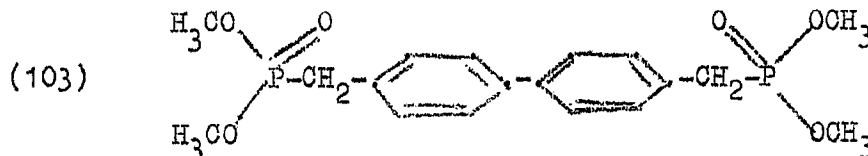


en lugar de dimetilformamida puede emplearse también como disolvente el sulfóxido de dimetilo.

El 4,4'-bis-(dimetoxifosfonometil)-difenilo emplea do puede obtenerse así:

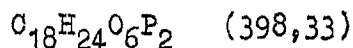
- 5. Se agita a temperatura de reflujo (117 a 119°C) una mezcla de 261 g de 4,4'-bis-(clorometil)-difenilo y 372 g de fosfito de trimetilo, hasta que cesa el desprendimiento de cloruro de metilo, lo cual ocurre al cabo de unas 8 horas. Después de destilar en vacío el fosfito de trimetilo sobrante, se diluye la solución límpida e incolora con 600 cc de tolueno y se la deja cristalizar. Después de la aspiración, el lavado con un poco de tolueno y el secado, se obtienen 358 g (90% de la teoría) de bis-(dimetoxifosfonometil)-difenilo, de la fórmula

15.



20.

en forma de cristales incoloros, con punto de fusión de 129 a 130°C. Una muestra para análisis recristalizada en tolueno funde a temperatura de 130 a 131°C.



calculado: C 54,28 H 6,07 P 15,55

hallado: C 54,53 H 6,02 P 15,39

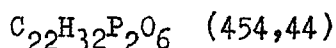
25.

Si en lugar de fosfito de trimetilo se emplea la cantidad equivalente de fosfito de trietilo, se obtiene, a una temperatura final de 160°C y con un rendimiento del 89% de la teoría, bis-(dietoxifosfonometil)-difenilo, de la fórmula (102), en forma de cristales incoloros, con punto de

378656



fusión de 107 a 109°C. Una muestra recristalizada en tolueno funde a temperatura de 108 a 110°C.



calculado: C 58,15 H 7,10 P 13,63

5. hallado: C 57,89 H 7,22 P 13,64

El 4,4'-bis-clorometil-difenilo empleado como material de partida se prepara de la manera siguiente:

- En una mezcla de 1542 g de difenilo, 671 g de paraformaldehído (al 98%), 927 g de cloruro de zinc (al 98%) y 2000 cc de ciclohexano se introduce, con muy buena agitación, una corriente intensa de cloruro de hidrógeno, mientras que por medio de refrigeración externa se mantiene hasta la disolución de todos los componentes de reacción una temperatura de 50°C y a continuación, durante 24 horas, una temperatura de 30°C. El bis-clorometil-difenilo formado va cristalizando continuamente. Después de aspiración a 15°C, lavado con ciclohexano y con agua y secado en vacío a 70°C, se obtienen 1580 g (63% de la teoría) de bis-clorometil-difenilo, en forma de polvo cristalino incoloro, con punto de fusión de 132 a 135°C.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 3.

- Al modo del Ejemplo 2, se hacen reaccionar 113,5 g de 4,4'-bis-(dietoxifosfonometil)-difenilo y 222 g de sal disódica del ácido benzaldehído-2,4-disulfónico, con un contenido de 70% aproximadamente de ácido libre, en 800 cc de dimetilformamida anhidra y 126 g de hidróxido potásico en polvo. Después de un tiempo de reacción de una hora, se descarga la mezcla reaccional, espesa, sobre 1,4 litros de agua destilada, a unos 80°C, se clarifica por filtración la solu-
- 25.



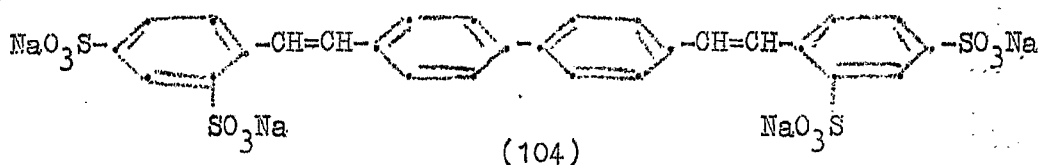
378656

ción turbia, se enfría el filtrado hasta 15°C y se la trata con 5 l de etanol. El producto cristalizado se separa por aspiración y se seca en vacío. Rendimiento: alrededor de 113 g (59,3% de la teoría, calculado respecto a la sal tetrazónica).

5.

Mediante recristalización en agua/etanol, transformación, por medio de un cambiador de iones, en el ácido tetrasulfónico libre y neutralización con solución de hidróxido sódico, se obtiene la sal tetrasódica pura de la fórmula

10.



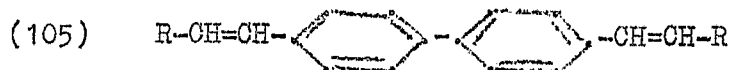
Agujetas finas, de color amarillo claro.

15.

Análisis: $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$
 calculado: C 43,87 H 2,37 S 16,73
 hallado: C 43,39 H 2,67 S 16,17

De manera semejante a la descrita en los ejemplos anteriores pueden sintetizarse los compuestos de bis-estilbeno de la fórmula

20.



que se reseñan en la tabla que sigue.

25.

La sal sódica del ácido 5-formil-2-metilbencen-sulfónico empleada como material de partida para el compuesto de bis-estilbeno de la fórmula (111) puede obtenerse por sulfonación de 4-metilbenzaldehído con óleum de 66% de contenido de SO_3 y purificación pasando por la sal de bario.

378656



De la misma manera se obtiene, a partir de 4-metoxi-benzal-
dehido, la sal sódica del ácido 5-formil-2-metoxibencen-
-sulfónico, empleada como material de partida para el com-
puesto de bis-estilbeno de la fórmula (112).

5.

10.

15.

20.

25.

Nº	R	Color del polvo
106	 <chem>O=S(=O)([Na])c1ccc(S(=O)(=O)[Na])cc1</chem>	amarillo claro
107	 <chem>O=S(=O)([Na])c1ccc(Cl)cc1</chem>	id.
108	 <chem>O=S(=O)([Na])c1ccc(C#N)cc1</chem>	amarillo
109	 <chem>O=C([O-])[Na]c1ccc(S(=O)(=O)[Na])cc1</chem>	amarillo verdoso
110	 <chem>O=S(=O)([Na])c1ccccc1</chem>	amarillo pálido

378656



5.

10.

Nº	R	Color del polvo
111		amarillo verdoso pálido
112		id.
113		beige claro

EJEMPLO 4.

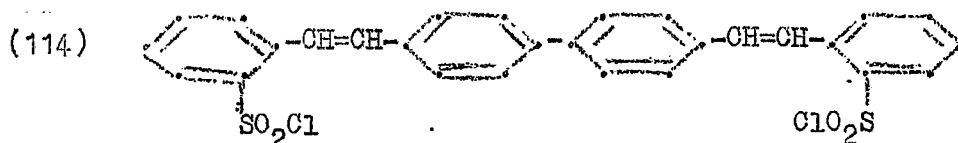
15.

Agitando y con adición de 500 cc de cloruro de tío-
nilo y 1 cc de dimetilformamida, se calientan a 95°C, en el
curso de 35 minutos 200 g del compuesto de la fórmula (101)
en 1000 cc de clorobenceno seco y se agita la mezcla durante
20 horas a temperatura de 95 a 100°C. Luego se enfría, se se-
para por aspiración el producto cristalizado y se le recrista-
liza en 2 litros de clorobenceno seco.

20.

Rendimiento: alrededor de 117,3 g (60,4% de la teo-
ría) del compuesto de la fórmula

25.



Hojuelas amarillas brillantes. Punto de fusión:
236 a 237°C.

378656



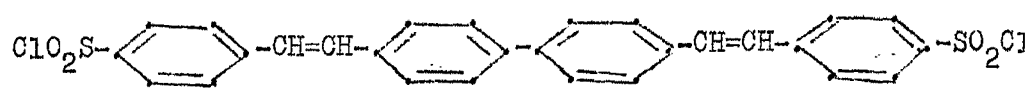
Análisis : $C_{28}H_{20}Cl_2O_4S_2$

Calculado : C 60,54 H 3,63 Cl 12,76

Hallado : C 60,57 H 3,92 Cl 12,63.

De manera análoga puede obtenerse el sulfocloruro

5. de la fórmula



(115)

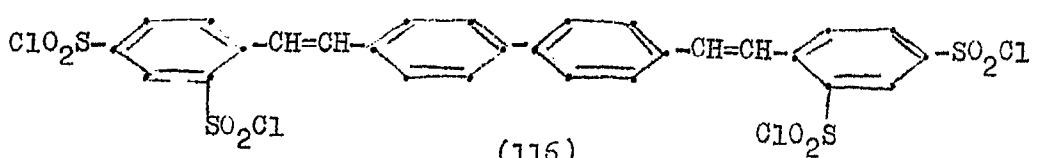
10.

Hojuelas amarillas brillantes. Punto de fusión:

> 300° C.

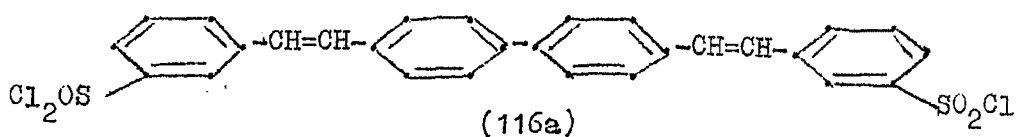
Asimismo se obtienen de manera análoga, a partir de los compuestos de las fórmulas (104), (110) y (111), los sulfocloruros de las fórmulas

15.



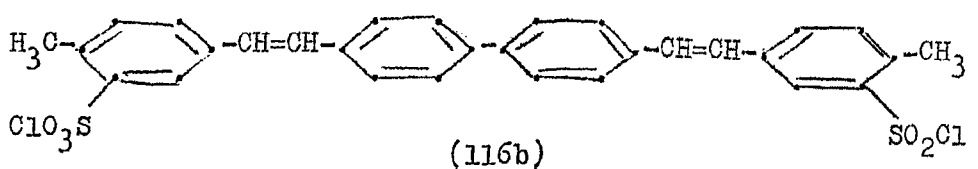
(115)

20.



(116a)

25.



(116b)

378656

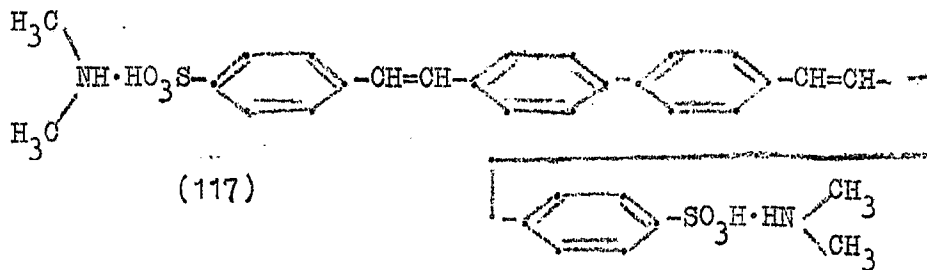


EJEMPLO 5.-

Se calientan a temperatura de 145 a 150° C, agitando y durante 2 horas, 11,1 g del compuesto de la fórmula (115) en 150 cc de dimetilformamida. Luego se enfría hasta 80° C, se añaden 150 cc de etanol, se enfría hasta 5° C, se para por aspiración el producto cristalizado, se le recrystaliza en 400 cc de dimetilformamida y se le seca en vacío.

Rendimiento: 4,5 g del compuesto de la fórmula

10.



15.

Análisis: $C_{32}H_{36}N_2O_6S_2$

Calculado: C 63,14 H 5,96 N 4,60 S 10,53

Hallado : C 63,02 H 5,93 N 4,47 S 10,54.

Disolviendo el compuesto de la fórmula (117) en dimetilformamida/agua y añadiendo a la solución caliente solución de hidróxido sódico al 30%, se obtiene la sal sódica de la fórmula (113).

20.

Análisis: $C_{28}H_{20}Na_2O_6S_2$

Calculado : C 59,78 H 3,58 S 11,40

25.

Hallado : C 59,55 H 3,82 S 11,09.

Disolviendo el compuesto de la fórmula (101) en agua y añadiendo cloruro de bario o de calcio, se obtiene la respectiva sal de bario o de calcio.

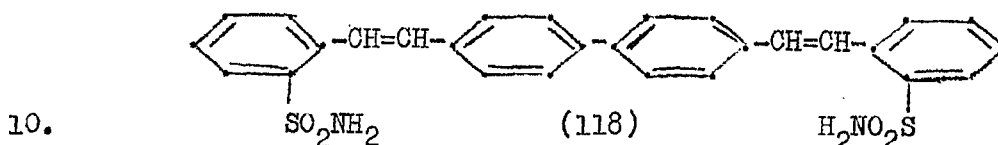
EJEMPLO 6.-

378656



Se disuelven a 120°C y agitando, 27,8 g del compuesto de la fórmula (114) en 300 cc de clorobenceno seco. Luego se hace pasar durante 30 horas una corriente moderada de amoníaco seco. Después del enfriamiento, se separa por aspiración el producto cristalizado y se le recrystaliza por dos veces en dimetilformamida/agua.

Rendimiento: 16,2 g del compuesto de la fórmula



Hojuelas finas, de color amarillo pálido.

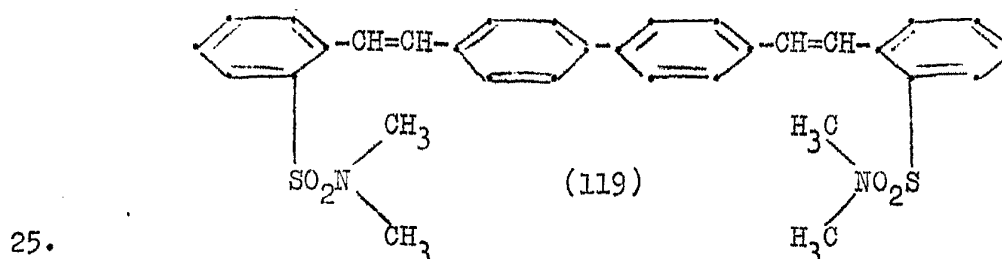
Punto de fusión: 280,5 a 282° C.

Análisis: $C_{28}H_{24}N_2O_4S_2$

15. Calculado: C 65,10 H 4,68 N 5,42 S 12,41

Hallado: C 64,92 H 4,69 N 5,15 S 12,35

Si en lugar de amoníaco se hace pasar dimetilamina durante 6 horas a temperatura de 60 a 65°C, se obtienen, después de recrystalización en dimetilformamida, 20,7 g del compuesto de la fórmula



Hojuelas brillantes, de color amarillo claro.

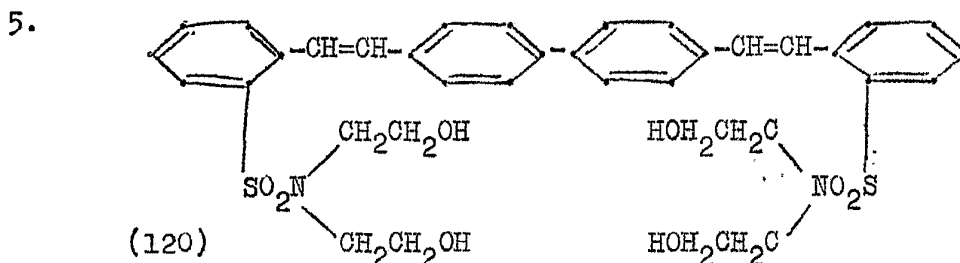
Punto de fusión 280 a 281° C.

Si en lugar de introducir dimetilamina se ins-tilan 42 g de dietanolamina a temperatura de 60 a 65° C y

378656



luego se calienta durante una hora a temperatura de 120 a 125° C, se obtienen, después de recristalización en dimetilformamida/etanol con adición de carbón activo, 8,0 g del compuesto de la fórmula



10.

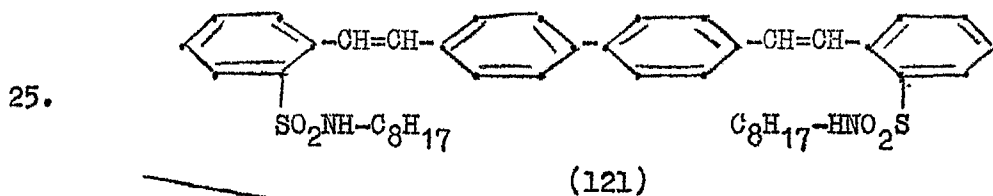
Agujetas de color amarillo pálido. Punto de fusión: 232 a 233° C.

EJEMPLO 7.-

15. Se introducen en 200 cc de n-octilamina 13,9 g del compuesto de la fórmula (114) y, agitando, se calienta a temperatura de 75 a 80°C durante 45 minutos. Se enfría la solución de color amarillo pálido, se la trata con 100 cc de metanol, se separa por aspiración el producto precipitado y se le recristaliza por dos veces en clorobenceno con adición de

20. tierra decolorante.

Rendimiento: 10,4 g (correspondiente al 56,3 % de la teoría) del compuesto de la fórmula





Polvo cristalino incoloro. Punto de fusión: 143,5 a 144° C.

De manera semejante pueden sintetizarse los compuestos de bis-estilbeno de la fórmula (105) que se reseñan en la tabla que sigue.

10.

15.

20.

25.

Nº	R	Punto de fusión en °C
122		256 - 257
123		144,5 - 145
124		148,5-149,5
125		245 - 246
126		> 300
127		> 300
127a		234 - 235

378656



5.

10.

15.

20.

Nº	R	Punto de fusión en °C
127b		> 300
127c		212 - 213
127d		288 - 289
127e		293 - 294

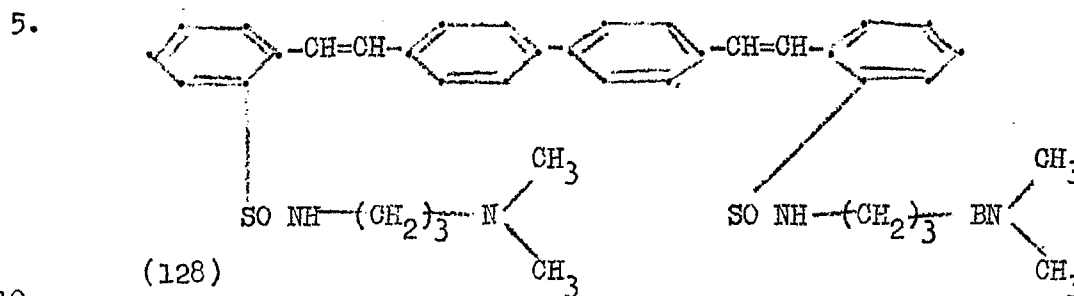
25.

EJEMPLO 8.-

En una solución de 40,8 g de 3-dimetilamino-1-propilamina en 300 cc de etanol se introducen despacio, agitando y a la temperatura ambiente, 27,8 g del compuesto de la fórmula (114). Luego se agita durante 5 horas a temperatura



de 55 a 60°C, se enfría, se separa por aspiración el producto cristalizado, se le lava con agua y etanol y se le seca en vacío. Rendimiento: 33,5 g (correspondiente al 97,7% de la teoría) del compuesto de la fórmula



10.

Después de dos recrystalizaciones en dimetilformamida/agua, con adición de carbón activo, se obtienen 25,0 g (72,8% de la teoría) de plaquitas amarillas, con punto de fusión de 164,5 a 165,5°C.

15.

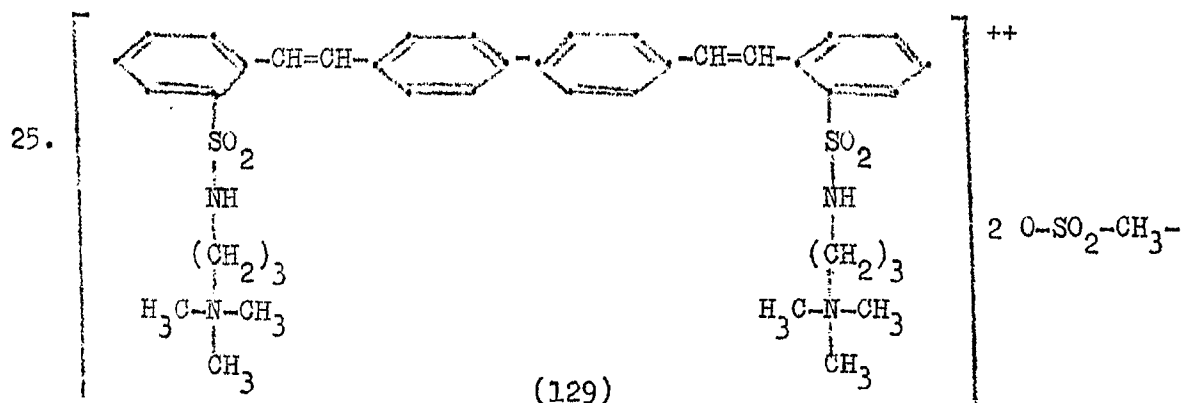
Análisis: $C_{38}H_{46}N_4O_4S_2$

Calculado: C 66,44 H 6,75 N 8,16 S 9,34

Hallado: C 66,25 H 6,78 N 7,89 S 9,41

13,7 g del compuesto de la fórmula (128) se hierven en reflujo durante 4 horas en 1500 cc de metanol con 15 cc de sulfato de dimetilo. Luego se destilan 700 cc de metanol, lo que hace que se precipite el producto de la fórmula

20.





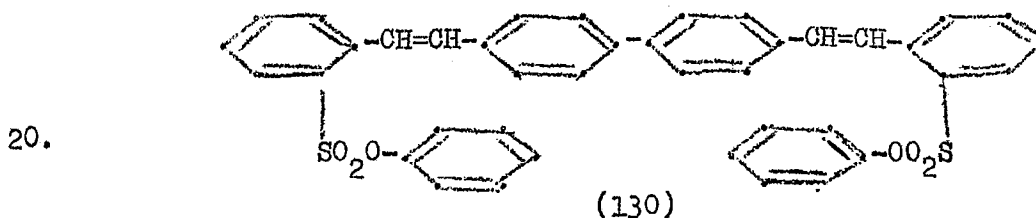
378656

en forma casi incolora.

Punto de fusión después de recristalización en metanol/hexano: 254 a 256° C.

Ejemplo 9

5. En una solución de 9,4 g de fenol en 100 cc de piridina anhidra se introducen despacio, a la temperatura ambiente y agitando, 13,9 g del compuesto de la fórmula (114). Luego se calienta a temperatura de 95 a 105°C durante 2 horas, se enfría hasta 5° C, se separa el residuo por filtración, se trata el filtrado límpido con 200 cc de hexano, se separa por aspiración el producto precipitado, se le seca se le extrae por dos veces con agua hirviente, se le vuelve a secar y se le recristaliza en clorobenceno. A continuación se disuelve el producto en 200 cc de dioxano, se le clarifica por filtración, se le trata con 300 cc de etanol y 50 cc de agua y se le deja cristalizar. Se obtienen 1,2 g del compuesto de la fórmula
- 10.
- 15.



Agujetas de color amarillo pálido. Punto de fusión: 241 a 241,5° C.

25. Análisis: $C_{40}H_{30}O_6S_2$
- | | | | |
|-------------|---------|--------|---------|
| Calculado : | C 71,62 | H 4,51 | S 9,56 |
| Hallado : | C 71,36 | H 4,72 | S 9,65. |

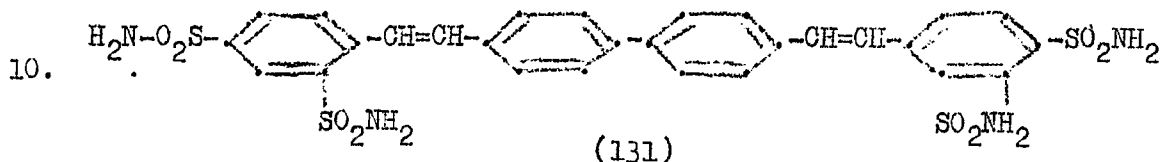
Ejemplo 10

En 800 cc de metilcellosolve y 100 cc de solución



378656

de hidróxido amónico al 24 %, se introducen, agitando, 20 g del sulfocloruro bruto de la fórmula (116) y durante 4 horas se calienta a temperatura de 90 a 95° C. Se clarifica, filtrándola, la solución turbia y se la trata con 800 cc de agua y 50 cc de ácido clorhídrico concentrado. Se separa por aspiración el producto precipitado, se le lava con agua hasta neutralidad, se le seca y se le recristaliza en dimetilformamida/agua. Se obtiene 1,0 g del compuesto de la fórmula



Plaquetas amarillas. Punto de fusión > 300° C.

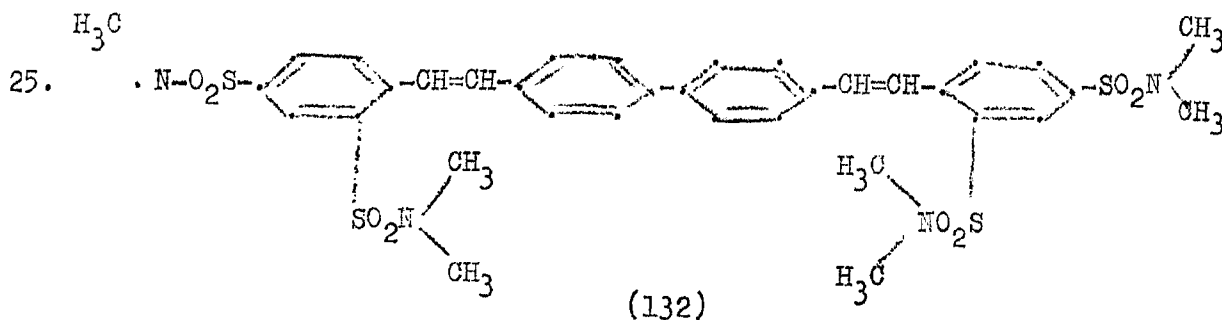
Análisis: C₂₈ H₂₆ N₄ O₈ S₄

15.

Calculado :	C 49,84	H 3,88	S 19,01
Hallado :	C 49,77	H 4,03	S 18,92

Ejemplo 11

Agitando, se suspenden en 200 cc de clorobenceno 10 g del compuesto bruto de la fórmula (116) y durante 6 horas se introduce, a unos 60° C, dietilamina. Después del enfriamiento, se separa por aspiración y se recristaliza en dimetilformamida/etanol o respectivamente dioxano/etanol. Se obtienen 1,9 g del compuesto de la fórmula





Polvo cristalino amarillo. Punto de fusión: 257,5 a 258°C.

Análisis: $C_{36}H_{42}N_4O_8S_4$

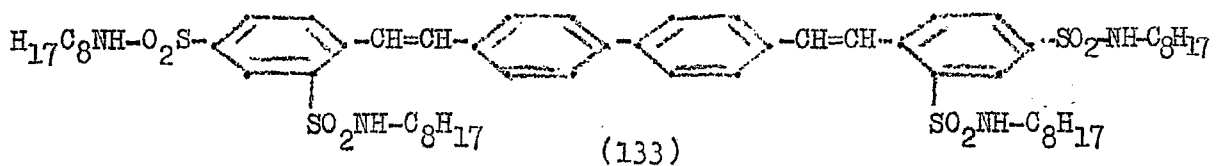
Calculado: C 54,94 H 5,38 S 16,30

Hallado: C 54,68 H 5,37 S 16,12

5.

Ejemplo 12

Agitando, se calientan a temperatura de 75 a 80°C, durante 3 horas, 10 g de sulfocloruro bruto de la fórmula (116) en 200 cc de n-octilamina. Se clarifica por filtración la solución turbia, se la enfría, se la trata con un poco de agua y 1,5 l de metanol, se separa por filtración el producto precipitado y se le recrystaliza en dimetilformamida/agua. Rendimiento: 3,9 g del compuesto de la fórmula



Agujetas de color amarillo de limón. Punto de fusión: 255 a 256°C.

Análisis: $C_{60}H_{90}N_4O_8S_4$

Calculado: C 64,14 H 8,07 N 4,99 S 11,41

Hallado: C 64,12 H 8,20 N 5,00 S 11,42

20.

Ejemplo 13

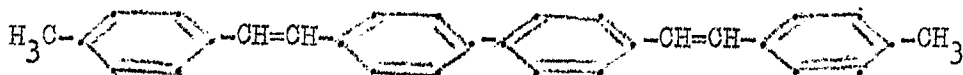
Calentando, se disuelven en 100^{cc} de dimetilformamida anhidra 22,7g de 4,4'-bis-(dióxifosfonometil)-difenilo y 14,4g de p-toluilaldehído. Después de enfriamiento hasta 20°C, se instilan en el curso de 15 minutos y agitando 20g de solución metanólica al 30% de metilato sódico, lo que hace que la temperatura se remonte a 48°C y se origine una suspensión espesa de color amarillo pálido. Se prosigue la agitación durante 1

25.

378656



5. hora todavía se diluye con 50 cc de metanol, se neutraliza con ácido acético glacial y se separa por aspiración el producto cristalizado. Después de recristalización en una mezcla de 600 cc de dimetilformamida y 1200 cc de triclorobenceno, se obtienen 12,2g (63,3% de la teoría) de 4,4'-bis-(p-metilestiril)-difenilo, de la fórmula



(134)

10. en forma de hojuelas brillantes, de color amarillo pálido. Punto de fusión: > 300°C.

Análisis: C₃₀H₂₆

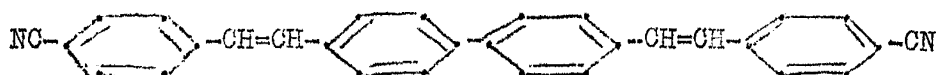
Calculado: C 93,22 H 6,78

Hallado: C 92,98 H 6,64

Ejemplo 14

15. A 40°C y agitando, se disuelven en 100 cc de dimetilformamida anhidra 22,7g de 4,4'-bis-(dietoxifosfono-metil)-difenilo y 15,7g de p-cianobenzaldehído. Luego se instilan en el curso de 20 min. 20g de solución metanólica al 30% de metilato sódico, de tal modo que la temperatura no sobrepasa los 50°C. Se prosigue agitando la suspensión resultante, de color anaranjado,
20. durante 5 horas todavía, a temperatura de 45 a 50°C, se la enfría hasta la temperatura ambiente, se filtra por succión el producto cristalizado, se lava bien con metanol el filtrado y se le recristaliza en una mezcla de 500 cc de triclorobenceno
25. y 250 cc de trimetilformamida o respectivamente en 500 cc de triclorobenceno con ayuda de tierra decolorante.

Rendimiento 4,2g (20,6% de la teoría) del compuesto de la fórmula



(135)

378656



Polvo cristalino amarillo. Punto de fusión: 276 a 277°C.

Análisis: $C_{30}H_{20}N_2$

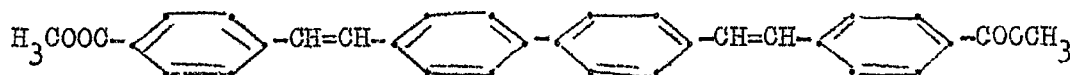
Calculado: C 88,21 H 4,94 N 6,86

Hallado: C 88,08 H 5,15 N 6,92

5. Ejemplo 15

En una suspensión de 13,2g de butilato potásico terciario en 200 cc de dimetilformamida anhidra se instila, agitando y a temperatura de 40 a 50°C, una solución de 3,9g de éster metílico de ácido benzaldehído-4-carboxílico y 5,0g de 4,4'-bis-(dietoxifosfonometil)-difenilo en 20 cc de dimetilformamida anhidra. Se prosigue durante 4 horas todavía, a temperatura de 40 a 45°C, la agitación de la suspensión amarilla y espesa resultante, se la enfría y se separa el producto por succión.

10. Después de recristalización en una mezcla de 1000 cc de triclorobenceno y 500 cc de dimetilformamida, o respectivamente en 500 cc de dimetilformamida, se obtiene 1,0g (19,2% de la teoría del compuesto de la fórmula



20. (136)

en forma de polvo cristalino amarillo. Punto de f.: > 300°C.

51,6g del diéster de la fórmula (136) se agitan en 1500cc de metilcellosolve con 60g de una solución acuosa al 30% del hidróxido sódico, durante 5 horas y a temperatura de 95 a 100°C

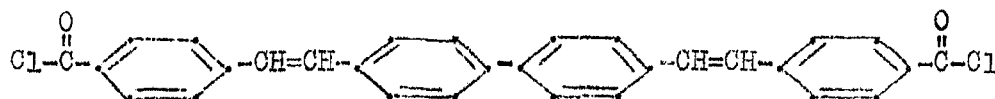
25. Después de enfriar y filtrar por succión, se convierte la sal sódica obtenida en el ácido dicarboxílico libre, por acidulación con ácido clorhídrico acuoso. Luego se filtra por succión, se lava con agua y se seca.

13,4g del ácido dicarboxílico se calientan a 95°C en 200

378656



- cc de clorobenceno y 0,5 cc de dimetilformamida con 20 cc de cloruro de tionilo y se agita la mezola durante 3 horas a temperatura de 95 a 100°C. El producto reaccional que se obtiene después del enfriamiento se recristaliza por dos veces en o-di clorobenceno. Resultan 7,3g (50,3% de la teoría) del compuesto de la fórmula



(136a)

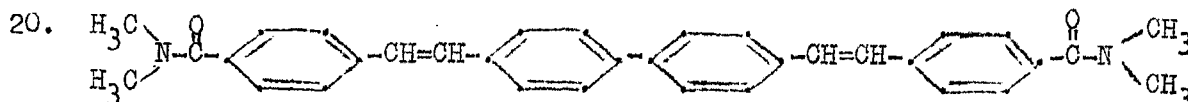
10. en forma de hojuelas amarillas brillantes. Punto de fusión: 281 a 283°C.

Análisis: $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cl}_2$

Calculado: C 75,54 H 4,17 Cl 14,67

Hallado: C 74,72 H 4,17 Cl 14,50

15. 4,85g del compuesto de la fórmula (136a) se agitan en 200 cc de clorobenceno, durante 6 a 7 horas, a temperatura de 55 a 60°C y con introducción de dimetilamina seca. Después de enfriar, filtrar por succión, lavar con metanol y secar, se obtienen 4,8g (96% de la teoría) del compuesto de la fórmula



(136b)

- en forma de agujetas finas, claras, de color amarillo o verdoso, que funden por encima de 300°C y que pueden purificarse todavía más mediante recristalización en o-dicloro-benceno o dimetilformamida.
- 25.

Ejemplo 16

En una suspensión de 25,5g de hidróxido potásico en polvo, con un contenido de agua del 12% aproximadamente, en 120 cc de dimetilformamida, se instila, agitando y a tem-

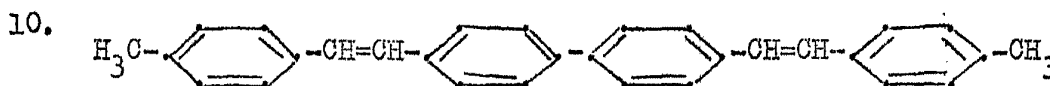


378656

peratura de 40 a 45° C, una solución de 22,7 g de 4,4'-bis-(dietoxifosfonometil)-difenilo y 14,4 g de p-toluilaldehido en 50 cc de dimetilformamida. Se prosigue agitando durante 2 ½ horas todavía la suspensión amarilla originada, a temperatura de 40 a 45° C, se la filtra por succión después de añadirle 500 cc de agua y se lava el producto con agua y metanol.

5.

Rendimiento: 18,1 g, correspondientes al 93,8 % de la teoría, del compuesto de la fórmula

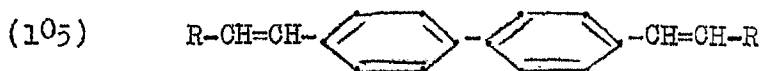


(134)

en forma de polvo amarillo claro. Punto de fusión: > 300°C.

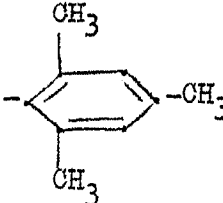
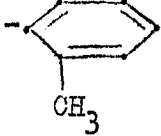

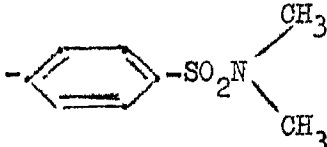
15. Después de recristalización en 1500 cc de triclorobenceno con ayuda de tierra decolorante o respectivamente en una mezcla de 750 cc de triclorobenceno y 750 cc de dimetilformamida, se obtiene 8,6 g (44,6 % de la teoría) de cristales de color amarillo claro. Punto de fusión: > 300°C

20. De manera semejante se sintetizan los compuestos de bis-estilbeno de la fórmula



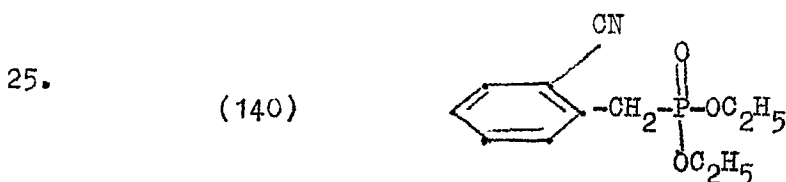
25. reseñados en la tabla que sigue: para el compuesto de la fórmula (139), la mezcla reaccional se acidula con ácido clorhídrico acuoso después de terminada la reacción.



Nº	R	Punto de fusión en °C
5. 137		179.5 - 180
10. 138		233 - 234
139		> 300
15. 139a		> 300

Ejemplo 17

20. En una suspensión de 25,2 g de hidróxido potásico en polvo, con un contenido de agua del 11% aproximadamente, en 100 cc de dimetilformamida, se instila, agitando y con exclusión del aire, una solución de 10,5 g de 4,4'-bis-formil-difenilo y 25,3 g de 1-dietoxifosfono-metil-2-ciano-benceno de la fórmula

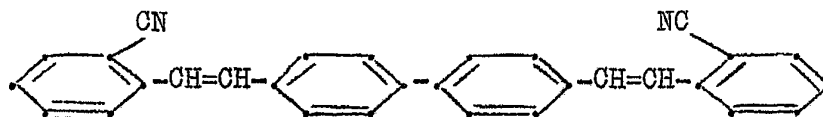


en 50 cc de dimetilformamida, procediendo de modo que la temperatura no rebase los 40°C. Se agita la mezcla reaccional durante 3 horas todavía a temperatura de 40 a 45°C se la enfría hasta 5°C y se instila 200 cc de agua. Después de fil-



trar por succión, lavar con agua y metanol y secar, se obtienen 18,2 g (89,3% de la teoría) de agujetas finas, de color amarillo pardusco, de 4,4'-bis-(2-cianoestiril)-difenilo, de la fórmula

5.



(141)

y con punto de fusión de 271 a 272°C. La recristalización

10.

por dos veces en o-diclorobenceno (tierra decolorante) da 13,5 g (66,3% de la teoría) de hojuelas brillantes, de color amarillo pálido, que funden a temperatura de 274 a 275° C.

Análisis: $C_{30}H_{20}N_2$

Calculado: C 88,21 H 4,94 N 6,86

15.

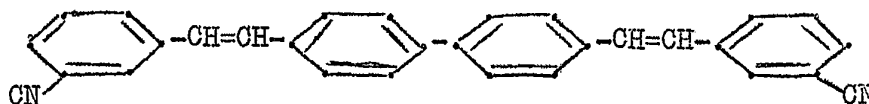
Hallado: C 88,20 H 5,22 N 6,86

El 1-dietoxifosfonometil-2-ciano-benceno de la fórmula (140), empleado como producto intermedio, puede obtenerse a partir de o-tolunitrilo por reacción con N-bromosuccinimida, para formar el compuesto bromometílico, y ulterior reacción de éste con fosfito de trietilo; punto de ebullición: 138 a 140 °C/0,09 mm.

20.

Si en lugar de 1-dietoxifosfonometil-2-ciano-benceno se emplea 1-dietoxifosfonometil-3-ciano-benceno, se obtiene el compuesto de la fórmula

25.



(141a)

Punto de fusión: > 300°C.

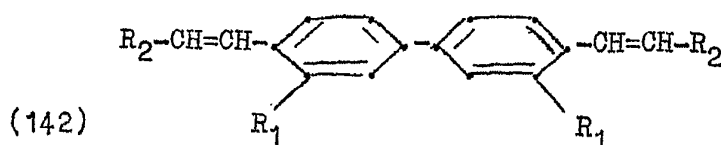
Para la síntesis de los compuestos de bis-estilbe

378656



no de las fórmulas (141) y (142) puede emplearse también, como disolvente, el sulfóxido de dimetilo en lugar de la dimetilformamida.

5. Siguiendo las indicaciones de este ejemplo pueden prepararse también los compuestos de bis-estilbeno de la fórmula



reseñados en la tabla que sigue:



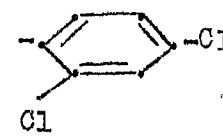
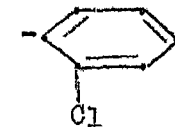
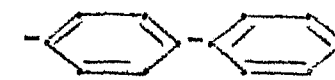
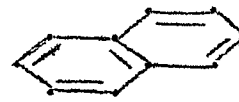
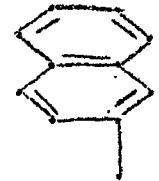
10.

Nº	R ₁	R ₂	Punto de fusión en °C
143	-CH ₃		217 - 219
144	-OCH ₃		202 - 203
145	-Cl		262 - 263
146	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		310 - 311
147	-SO ₃ Na		> 300

25.

378656



№	R ₁	R ₂	Punto de fusión en °C
148	-CH ₃		171 - 172
149	-OCH ₃		204,5-205,5
150	-CH ₃		222 - 223
151	-CH ₃		164 -164,5
152	-CH ₃		284 - 286
153	-CH ₃		228 - 231
154	-CH ₃		208 - 209

El 4,4'-bis-formil-3,3'-dimetil-difenilo empleado como material de partida para los compuestos de bis-estilbeno (143) y (150) a (154) puede sintetizarse por reacción de tolidina, diazoada, con cianuro potásico/sulfato de cobre y



378656

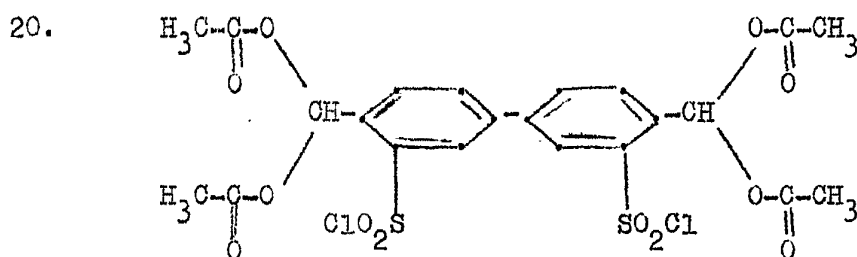
reducción por medio de níquel de Raney/ácido fórmico del di-nitrilo obtenido.

Punto de fusión : 108 a 109° C.

5. De manera análoga se sintetizan el 4,4'-bis-formil-3,3'-dimetoxi-difenilo, de punto de fusión 241 a 243° C, necesario para los compuestos (144) y (149), y el 4,4'-bis-formil-3,3'-dicloro-difenilo, de punto de fusión 220 - 222° C, empleado para el compuesto (145).

10. El ácido 4,4'-bis-formil-difenil-3,3'-disulfónico se obtiene por medio de las etapas de reacción siguientes:

15. Sulfonación de 4,4'-dimetil-difenilo por medio de ácido sulfúrico concentrado, a 80° C y durante 4 a 5 horas; transformación del ácido 4,4'-dimetil-difenil-3,3'-disulfónico obtenido, con cloruro de tionilo, en el dicloruro de ácido disulfónico, de punto de fusión 192 a 193° C; oxidación con anhídrido crómico en anhídrido acético/ácido acético glacial, para formar el cloruro de acetato de la fórmula



25. (155)

378656



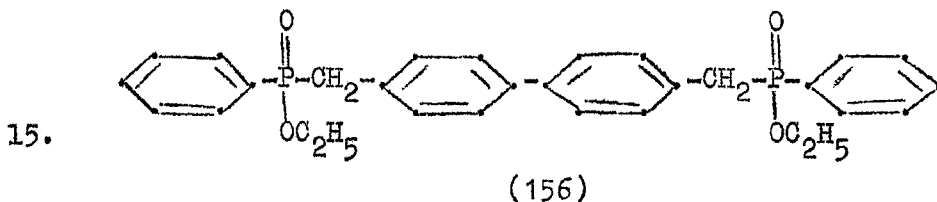
de punto de fusión 185 a 188° C; y, por último, hidrólisis de ácido clorhídrico diluido, para formar el ácido aldehído-sulfónico.

5. La dimetilamida de ácido 4,4'-bis-formil-difenil-3,3'-bis-sulfónico se prepara a partir del acetato de sulfocloruro de la fórmula (155), por reacción con dimetilamina en cloroformo e hidrólisis en ácido clorhídrico diluido.

Punto de fusión: 219 a 221° C.

Ejemplo 18

10. Si en el Ejemplo 2 se reemplaza el 4,4'-bis-(dietoxifosfono-metil)-difenilo por la cantidad equivalente de 4,4'-bis-(fenilettoxifosfonometil)-difenilo de la fórmula



se obtiene, prosiguiendo el ensayo en lo demás de la misma manera y con la misma elaboración, el compuesto de la fórmula (101) con un rendimiento del 23% de la teoría.

20. El éster de ácido fosfínico de la fórmula (156), empleado como material de partida, se obtiene por reacción de 4,4'-bis-clorometildifenilo con 2,5 moles de fenil-dietoxifosfina.

25. Cristales incoloros (de alcohol). Punto de fusión: 232 a 234° C.

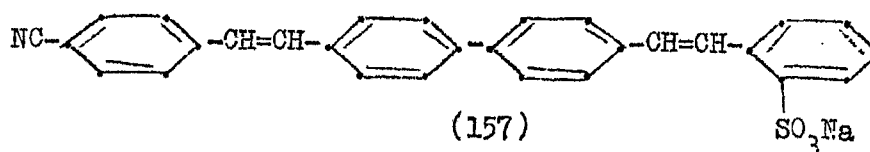
Análisis : $C_{30}H_{32}O_4P_2$
 Calculado : C 69,49 H 6,22 P 11,95.
 Hallado : C 69,30 H 6,28 P 11,93.

Ejemplo 19

378656



En una suspensión de 51,1 g de hidróxido potásico en polvo, con un contenido de agua del 12 % aproximadamente en 200 cc de dimetilformamida, se introducen 45,4 g de 4,4'-
 5. (dietoxifosfonometil)-difenilo, 13,1 g de p-ciano-benzaldehido y 21,2 g de la sal sódica del ácido benzaldehido-2-sulfónico, con un contenido del 88 % de ácido sulfónico libre, y se procede a la reacción según las indicaciones del Ejemplo 2. Después de secar, se separa por ebullición con triclorobenceno el compuesto de la fórmula (135) y del residuo, por
 10. cristalización en 2 litros de agua y 800 cc de dimetilformamida, se aísla el compuesto de la fórmula



15.

en forma de hojuelas amarillas.

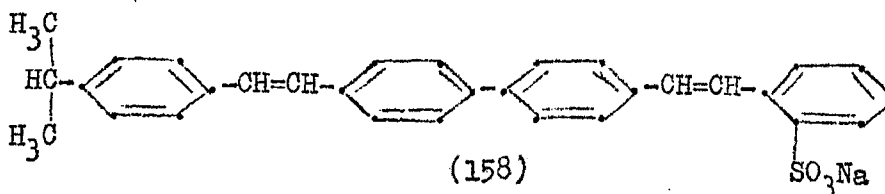
Análisis : $C_{29}H_{20.3}O_2N S Na.1/2 H_2O$

Calculado : C 70,50 H 4,28 N 2,83 S 6,48

Hallado : C 70,41 H 4,56 N 2,76 S 6,65.

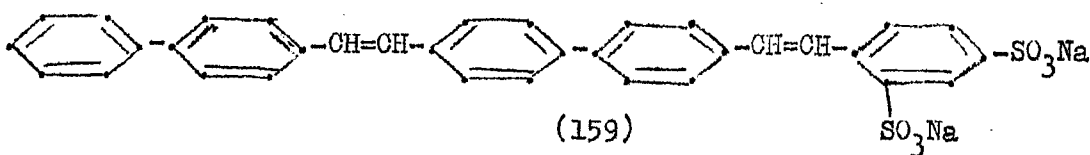
20.

De manera semejante pueden sintetizarse los compuestos de bis-estilbeno asimétricos de las fórmulas



25.

y

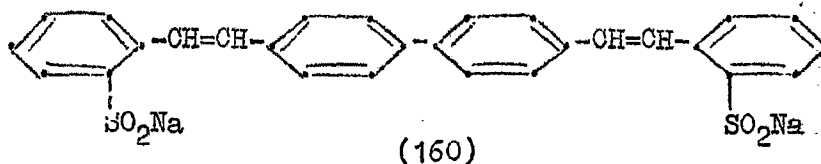


378656



Ejemplo 20

- Con 0,2 g de un humectante corriente en el comercio se suspenden en 150 cc de agua 22,2 g del dicloruro de ácido disulfónico de la fórmula (114) y, agitando, se introduce esta suspensión en una solución de 40,3 g de hidrato de sulfito sódico en 500 cc de agua. Se calienta la mezcla reaccional a 90° C y, a esta temperatura, se instilan 15 cc de una solución acuosa al 30% de hidróxido sódico, gradualmente y de modo que el índice de pH sea de 9 a 9.5.
10. Al cabo de 12 horas de agitación a temperatura de 90 a 95°C, se filtra la solución caliente y se precipita del filtrado, por salificación con 50 g de cloruro sódico, el producto de la reacción. Después de filtrar por succión y secar, se recristaliza por dos veces en metanol/agua la sal disódica de ácido disulfínico de la fórmula
- 15.



20. Se obtienen hojuelas de color amarillo claro, que funden por encima de 300° C:

Análisis: $C_{28}H_{20}O_4S_2Na_2 \cdot 1 H_2O$
 Calculado : C 61,30 H 4,04 S 11,69
 Hallado : C 61,47 H 3,88 S 12,38.

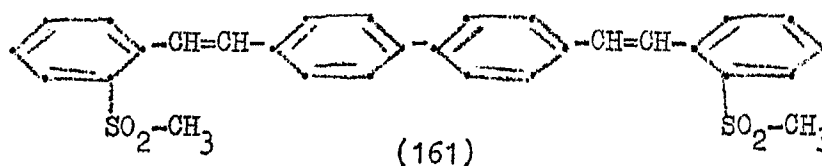
25. 16,0 g de la sal disódica del ácido disulfínico de la fórmula (160) se agitan a 50° C durante 22 horas, en 100 cc de agua y 150 cc de etanol, con 50 g de yoduro de metilo. Luego se destila con el etanol el exceso de yoduro de metilo, se decolora con tiosulfato sódico la mez-

378656



cla reaccional que queda, se la filtra por succión y se seca el filtrado en vacío. Recristalizando una vez en etanol/dimetilformamida/agua y luego dos veces en cloroformo/etanol, se obtiene el compuesto de la fórmula

5.



10. en forma de hojuelas brillantes, de color beige claro, que funden a temperatura de 301 a 302° C.

Análisis : $C_{30}H_{26}O_4S_2$

Calculado : C 70,01 H 5,09 S 12,46

Hallado : C 69,77 H 5,03 S 12,46 .

15.

Ejemplo 21

Un tejido de algodón blanqueado se lava durante 30 minutos, con una relación de líquido de 1:30, en un baño, calentado a 60° C, que contiene por litro los aditivos siguientes :

20. 0,032 g del aclarador de la fórmula (101) o (110)

1 g de cloro activo (lejía de Javel)

4 g de un polvo detergente de la composición

siguiente :

15,00 % de sulfonato de dodecilbenceno,

25. 10,00 % de sulfonato sódico de laurilo

40,00 % de tripolifosfato sódico

25,75 % de sulfato sódico anhidro

7,00 % de metasilicato sódico

2,00 % de carboximetilcelulosa, y

378656



0,25 % de ácido etilendiamintetraacético

Después de enjuagar y secar, el tejido presenta un intenso efecto de aclaración, con buena solidez a los ácidos y al cloro.

5. El polvo detergente de la composición indicada antes puede contener también el aclarador de la fórmula (101) o (110) incorporado directamente.

10. Se logra asimismo un intenso efecto de aclaración si la operación de lavado se efectúa a 20° C durante 30 minutos.

Ejemplo 22

Un tejido de algodón blanqueado se lava durante 30 minutos y a temperatura de 60 a 95° C con la relación de líquido de 1:20. El baño contiene por litro los aditivos siguientes :

- 15. 0,04 g del aclarador de la fórmula (101)
- 4 g de un polvo detergente de la composición siguiente :
- 40,0 % de jabón en escamas
- 20. 15,0 % de tripolifosfato sódico
- 8,0 % de perborato sódico
- 1,0 % de silicato magnesico
- 11,0 % de metasilicato sódico (9 H₂O)
- 24,6 % de sosa calcinada y
- 25. 0,4 % de ácido etilendiamintetraacético.

Después del enjuague y del secado, el tejido de algodón presenta un intenso efecto de aclaración.

Ejemplo 23

Unos recortes de tejido de poliamida 6, de lana

378656



blanqueada y de algodón con apresto "Koratron" se tratan juntos con una relación de líquido de 1:20, durante 10 minutos y a 30° C, en un baño que contiene 0,1 % (calculado respecto al material de fibra) del aclarador de la fórmula

5. (101) y 0,5 g/litro de fluorosilicato sódico.

Después del enjuague y el secado, los tres materiales de fibra presentan intenso efecto de aclaración, con buena solidez a la luz.

Ejemplo 24

10. Una tela de algodón hervida se trata, con una relación de líquido de 1:30, durante 60 minutos y a la temperatura ambiente, en un baño de esta composición :

0,1 % (calculado respecto al peso de fibra) de aclarador de la fórmula (101) o (110) y

15. 2 g/l de cloro activo, en forma de lejía de Javel.

Luego se enjuaga y se quita el cloro. Después de secar, comparando con el algodón no aclarado se observa un efecto de aclaración muy intenso.

Ejemplo 25

20. Un popelín de algodón blanqueado se impregna con un condensado previo de urea-formaldehído y con nitrato amónico, añadiendo a la solución 1,5 g/l del compuesto de bisestilbeno de la fórmula (101). Después de exprimir el tejido hasta el 80% aproximadamente de retención de líquido, se

25. condensa la resina durante 5 minutos a 150° C. Se obtiene una blancura brillante y buena solidez frente al arrugamiento.

Ejemplo 26

Una tela de lana blanqueada se trata con la rela-



ción de líquido 1:40 y durante 60 minutos en un baño que contiene 0,1 a 0,4 % (calculado respecto al peso de fibra) de uno de los aclaradores de la fórmula (101), (104) o (110) y 4 g/litro de hidrosulfito. Después del enjuague y el secado,

5. se obtiene un intenso efecto de aclaración, con buena solidez a la luz.

Se obtienen igualmente intensos efectos de aclaración si, en lugar del hidrosulfito, se añade al baño 5% (calculado respecto al peso de fibra) de ácido acético.

10.

Ejemplo 27

Se introduce un tejido de fibra de poliamida (Perlon) con la relación de líquido de 1:40 y a 60° C, en un baño que contiene (respecto al peso de la tela) 0,1 % de uno de los aclaradores de la fórmula (101), (110), (113), (117),

15.

(118) o (124), así como por litro 1 g de ácido acético al 80% y 0,25 g de un producto de adición de 30 a 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol estearílico técnico. Se calienta en el curso de 30 minutos hasta la temperatura de ebullición y se mantiene la ebullición durante 30 minutos.

20.

Después de enjuagar y secar, se obtiene un intenso efecto de aclaración, con buena solidez a la luz.

Si se emplea en lugar del tejido de poliamida 6 un tejido de poliamida 55 (nilón), se logran efectos de aclaración igualmente buenos.

25.

Por último, puede actuarse también en condiciones HT, por ejemplo a 130° C durante 30 minutos. Para este tipo de empleo se recomienda la adición de 3 g/l de hidrosulfito al baño.

Ejemplo 28



378656

5. Se introducen fibras de poliacrilonitrilo (Orlon 42), en la relación de líquido 1:40, en un baño acuoso que contiene por litro 1 g de ácido fórmico al 85% y 0,2 % del compuesto de la fórmula (128), calculado respecto al peso de la fibra. Se calienta el baño de tratamiento hasta ebullición en el curso de 30 minutos y se le mantiene a esta temperatura por 30 a 60 minutos más. Después de enjuagar y secar, se obtienen fibras de poliacrilonitrilo con destacado efecto de aclaración.
10. Se obtienen igualmente buenos efectos de aclaración si se trata como en este ejemplo fibras de Courtelle.

Ejemplo 29

15. Se fulardea a la temperatura ambiente (alrededor de 20° C) un tejido de poliéster (por ejemplo, "Dacron"), con una dispersión acuosa que contiene por litro 0,1 a 1 g de uno de los compuestos de bis-estilbena de las fórmulas (121) a (124) o (141), así como 1 g de un producto de adición de unos 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico, y se le seca a unos 100° C. A continuación se somete el material seco a un tratamiento térmico durante 30 segundos, a unos 220° C. El tejido de poliéster así tratado presenta un intenso efecto de aclaración óptica.
- 20.

Ejemplo 30

25. Se fulardea a la temperatura ambiente (alrededor de 20° C) un tejido de fibra de cloruro de polivinilo ("Thermovyl") con una dispersión acuosa que contiene por litro 1 a 2 g del compuesto de bis-estilbena de la fórmula (133), así como 1 g de un producto de adición de unos 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico, y se le

378656



seca a unos 70° C. A continuación se somete el material seco a un tratamiento térmico de 3 minutos a 100° C. El tejido de fibra de cloruro de polivinilo así tratado tiene un contenido de blancura mucho mayor que el de un tejido no tratado de fibra de cloruro de polivinilo.

Ejemplo 31

En un baño acuoso que contiene, calculado respecto al material de fibra, 0,15 % del compuesto de bis-estilbeno de la fórmula (128), se introduce un tejido de acetato de celulosa, con una relación de líquido de 1:30 a 1:40 y a 50° C. Se ajusta la temperatura del baño de tratamiento a 90-95° C y se la mantiene a este nivel por 30 a 45 minutos. Después del enjuague y el secado, se obtiene un buen efecto aclarador.

15.

Ejemplo 32

En un tambor giratorio se mezclan durante 12 horas 10.000 g de una poliamida en forma de resortes, preparada de manera conocida a base de adipato de hexametildiamina, con 30 g de dióxido de titanio (modificación de rutilo) y 5 g de uno de los compuestos de las fórmulas (101), (134) o (119). Los recortes así tratados se funden en un caldero calentado a temperatura de 300 a 310° C con vapor de difenilo, después de expulsar de él el oxígeno atmosférico por medio de vapor de agua, y se agitan durante media hora. Luego se exprime la fusión por una boquilla para hilar, bajo presión de 5 atmósferas de nitrógeno, y el filamento así hilado, enfriado, se enrolla en una bobina. Los hilos resultantes muestran excelente efecto de aclaración, con buena solidez a la luz.

20.

25.

378656



Si en lugar de una poliamida hecha a base de adipato de hexametilendiamina se emplea una poliamida hecha a base de épsilon-caprolactama, se logran resultados igualmente buenos.

5. Ejemplo 33

Se mezclan íntimamente 100 g de polipropileno "Fibre Grade" con 0,8 g del compuesto de la fórmula (141) o (143) y se funde la mezcla a temperatura de 280 a 290° C y agitando. La fusión se hila con las boquillas de hilar usuales, por el procedimiento ya conocido de la hilatura en fusión, y se estira. Se obtienen fibras de polipropileno intensamente aclaradas.

10. Ejemplo 34

Se mezclan íntimamente 100 g de granulado de poliéster, a base de poliéster etilenglicólico de ácido tereftálico, con 0,05 g de uno de los compuestos de las fórmulas (129), (135), (141), (143) o (145) y se funde la mezcla a 285° C y agitando. Después de la hilatura con las boquillas de hilar usuales, se obtienen fibras de poliéster intensamente aclarados.

Los compuestos de las fórmulas (119), (135), (141), (143) o (145) pueden añadirse también a las materias de partidas antes de la policondensación para formar el poliéster o durante ella.

20. Ejemplo 35

Se lamina en una calandria, a temperatura de 150 a 155° C, una mezcla íntima de 100 partes de cloruro de polivinilo, 3 partes de estabilizador (Advastat BD 100; complejo de Ba/CD), 2 partes de dióxido de titanio, 59 partes

378656



- de ftalato de dioctilo y 0,01 a 0,2 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (119), (135), (141) o (143), para formar una hoja. La hoja opaca de cloruro de polivinilo así obtenida presenta un contenido de blancura mucho mayor que
5. el de una hoja que no contenga el aclarador óptico.

Ejemplo 36

- En un tubo de 1 cm de diámetro, se funden a 210^o C, con exclusión del aire y durante 20 minutos, 100 partes de poliestireno y 0,1 parte de uno de los compuestos de las fórmulas (119), (134) y (138). Después del enfriamiento, se
10. obtiene una masa de poliestireno aclarada ópticamente, con buena solidez a la luz.

Ejemplo 37

- En la máquina holandesa se añaden a una pasta de
15. papel que contiene 100 partes de celulosa blanqueada 2 partes de cola de resina. Al cabo de 10 a 15 minutos se añaden primeramente 0,05 a 0,3 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (101) o (110), que se han disuelto en 20 partes de agua, y luego (transcurridos 15 minutos más) 3 partes de sul-
20. fato de aluminio. La pasta así tratada llega, pasando por la tina mezcladora, a la máquina papelera, en la que se fabrica el papel de la manera conocida. El papel así obtenido muestra e extraordinario efecto de aclaración con buena solidez a la luz.

25.

Ejemplo 38

A una pasta de papel que contiene 100 partes de celulosa blanqueada se añaden en la máquina holandesa 2 partes de cola de resina. Al cabo de 15 minutos se agregan todavía 3 partes de sulfato de aluminio. La cinta de papel hecha

37 8656



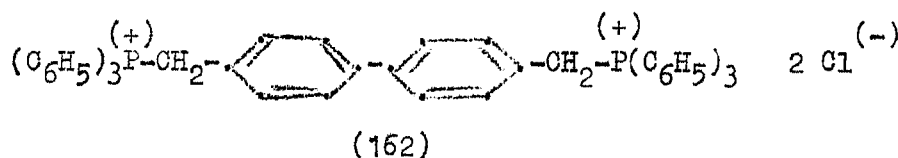
en la máquina papelera se encola entonces superficialmente con una "size-press" (prensa de encolar), empleando como encolante almidones o alginatos que contienen 0,05 a 0,3 partes de uno de los compuestos de las fórmulas (101) o (110).

- 5. El papel así obtenido tiene un contenido de blancura muy elevado.

Ejemplo: 39

A una solución de 2,6 g de 4-metilbenzaldehído y 7,75 g de la sal de fosfonio de la fórmula

10.



15.

en 100 cc de etanol absoluto, se añaden 2,4 g de butilato potásico terciario. La solución amarilla se calienta inmediatamente hasta unos 40° C y al cabo de un minuto aproximadamente aparece un precipitado de color beige claro. Se agita durante 3 horas a la temperatura ambiente, se calienta a continuación brevemente a 80° C y se vuelve a enfriar.

20.

Después de filtrar por succión, lavar con etanol y agua y secar, se obtienen 2,7 g del compuesto de la fórmula (134). Punto de fusión: > 300° C.

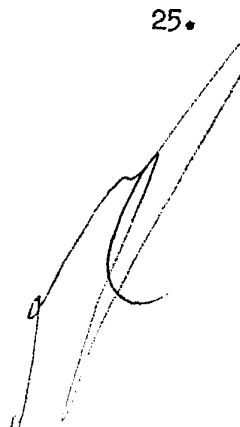
La sal de fosfonio de la fórmula (162) es asequible, con un rendimiento del 90 %, por reacción de 4,4'-bis-

25.

clorometildifenilo con trifenilfosfina en dimetilformamida. Polvo blanco: punto de fusión: > 300° C.

N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivin-

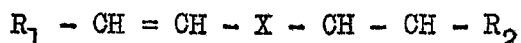


37 8656



dicaciones, como divisional de la solicitud de patente española nº 358.737, depositada el 2 de octubre de 1968, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 13806/67 del 3.10.67 y 12511/68 del 20.8.68.

- 5. 1.- Procedimiento para el aclarado óptico de materiales orgánicos, caracterizado porque compuestos de bis-estilbeno, incoloros hasta ligeramente coloreados a lo sumo y que corresponden a la fórmula



- 10. en la que

X significa un radical difenílico ligado en posición 4 y 4' a los grupos =CH;

R₁ y R₂, independientemente uno de otro, significan un radical bencénico monocíclico, un radical difenílico o un radical naftalínico;

- 15.

R₁, R₂ y X contiene un grupo de ácido sulfónico, eventualmente degradado en la función, un grupo sulfónico, un grupo de ácido carboxílico, eventualmente degradado en la función, un grupo de nitrilo, un grupo de hidroxilo, un grupo de mercapto o un grupo de metilo,

- 20.

se adiciona a los materiales orgánicos a aclarar ópticamente, o se tratan posteriormente los materiales orgánicos a aclarar ópticamente con soluciones o dispersiones acuosas u orgánicas de los compuestos de acuerdo con la fórmula general.

- 25.

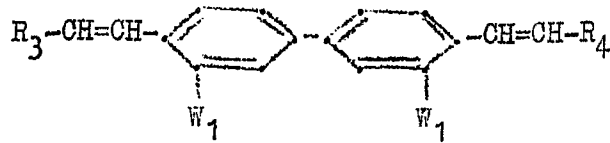
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican compuestos de acuerdo con la fórmula que se indica en la reivindicación 1, cuyos radicales R₁ y R₂ son iguales uno a otro.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caract



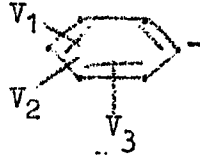


terizado porque se aplican compuestos de la fórmula

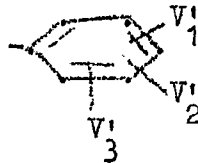


5. en la que

R_3 representa difenilico o un radical



10. R_4 representa fenilo, difenilo, alfa- o beta- nafti-
lo o un radical



15. (en estas dos últimas fórmulas)

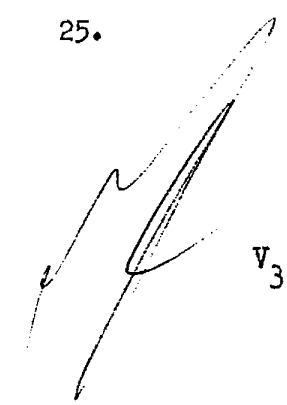
V_1 y V'_1 pueden ser iguales o diferentes y significan un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres, amidas o haluros; un grupo de ácido carboxílico, así como sus sales, ésteres o amidas; el grupo nitrilo, un grupo sulfónico, un grupo metílico o un grupo hidroxílico;

20.

V_2 y V'_2 pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono, halógeno o un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; y

25.

V_3 y V'_3 pueden ser iguales o diferentes y significan



37 8656



hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono);

W_1 representa un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono, un grupo carboxílico, así como sus sales, ésteres o amidas, al grupo nitrilo o halógeno; y

5.

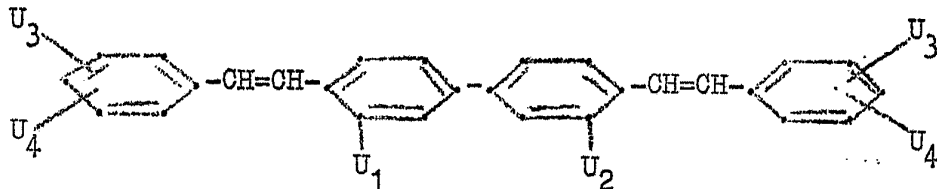
I) uno de los símbolos W_1 o V_1 y/o V'_1 puede significar un átomo de hidrógeno;

10.

II) W_1 es distinta de hidrógeno siempre que R_3 y/o R_4 representa el radical difenílico.

4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican compuestos de la fórmula

15.

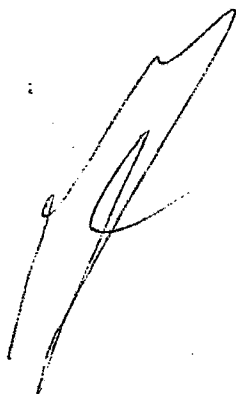


en la que uno a lo menos, y preferentemente dos a lo sumo, de los símbolos

20.

U_1 a U_4 significa un grupo de ácido sulfónico (eventualmente, degradado en la función); un radical bencénico substituido ulteriormente por un grupo de ácido sulfónico; un grupo sulfónico; un grupo de ácido carboxílico (eventualmente, degradado en la función); un grupo de nitrilo o un grupo de metilo;

25.



y los demás símbolos

U_1 a U_4 , independientemente uno de otro, significan un



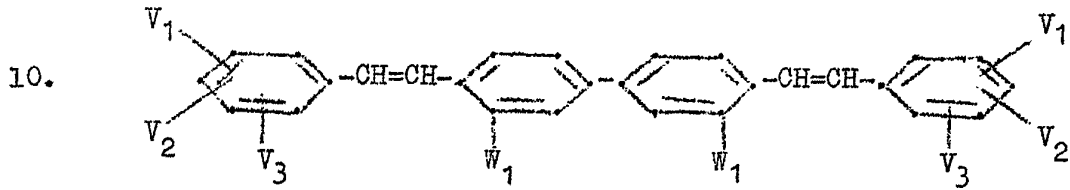
átomo de hidrógeno un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcofílico con 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de cloro o un radical bencénico;

5.

o bien dos substituyentes vecinos

U₃ y U₄ significan, juntos, un grupo metilendiofílico.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican compuestos de la fórmula



en la que

15.

V₁ significa un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres, amidas o haluros; un grupo de ácido carboxílico, así como sus sales, ésteres o amidas; el grupo nitrilo, un grupo sulfónico, un grupo metílico o un grupo hidrofílico;

20.

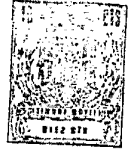
V₂ significa hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcofílico con 1 a 12 átomos de carbono, halógeno o un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas;

25.

V₃ representa hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono;

W₁ significa un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono; un grupo alcofílico con 1 a 4 átomos de carbono; un grupo carboxíli-

378656

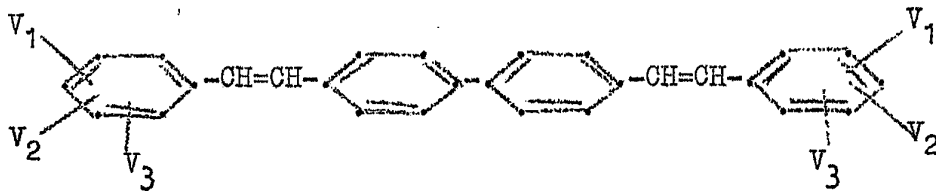


co, así como sus sales, ésteres o amidas; el grupo nitrilo o halógeno;

y uno de los símbolos

W_1 o V_1 puede significar además un átomo de hidrógeno.

- 5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican compuestos de la fórmula



- 10. en la que

V_1 significa un grupo ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres, amidas o haluros; un grupo de ácido carboxílico, así como sus sales, ésteres o amidas; el grupo nitrilo; un grupo sulfónico; un grupo metálico o un grupo hidroxílico;

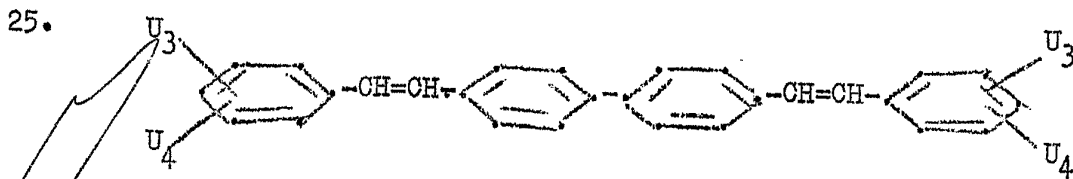
- 15.

V_2 significa hidrógeno, un grupo alquílico provisto de 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoxílico provisto de 1 a 12 átomos de carbono, halógeno o un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; y

- 20.

V_3 significa hidrógeno un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican compuestos de la fórmula



- 25.

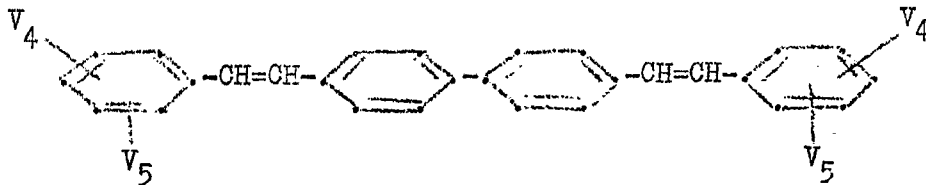
378656



en la que

- U₃ significa un grupo de ácido sulfónico (eventualmente, degradado en la función); un radical bencénico substituida ulteriormente por un grupo de ácido sulfónico;
5. un grupo sulfónico, un grupo de ácido carboxílico (eventualmente, degradado en la función), un grupo de nitrilo o un grupo de metilo; y
- U₄ significa uno de los substituyentes correspondientes a la definición de U₃ que acaba de indicarse o un
10. átomo de hidrógeno, un grupo alquílico con 2 a 8 átomos de carbono, un grupo alcoxílico con 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de cloro o un radical bencénico.

- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican compuestos de la fórmula
- 15.



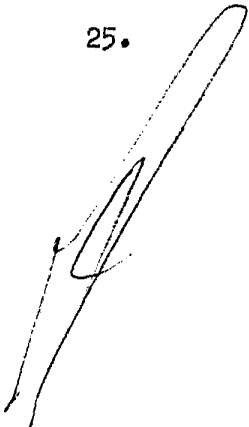
20. en la que

V₄ significa un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; un grupo de ácido carboxílico, así como sus sales, ésteres o amidas; o el grupo nitrilo;

- 25.

y

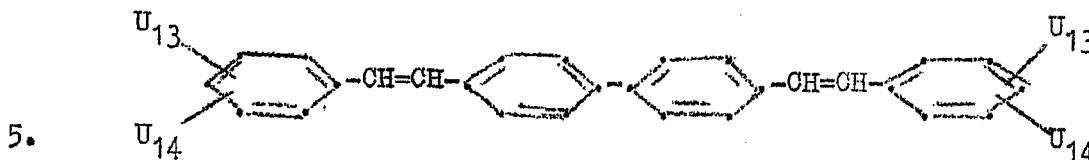
V₅ significa hidrógeno, un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono.



37 8656



9.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican compuestos de la fórmula



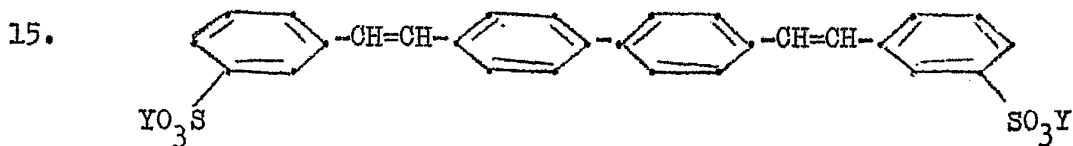
en la que

U₁₃ significa un grupo de ácido sulfónico y

U₁₄ significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro o un grupo alquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo.

10.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican compuestos de la fórmula



en la que

Y significa un catión;

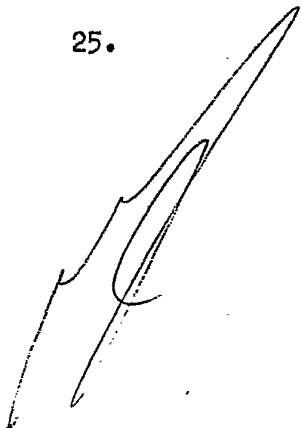
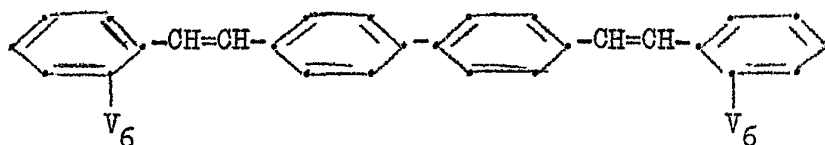
20.

y los grupos

YO₃S se hallan preferentemente en posición orto respecto a los grupos -CH=.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican compuestos de la fórmula

25.



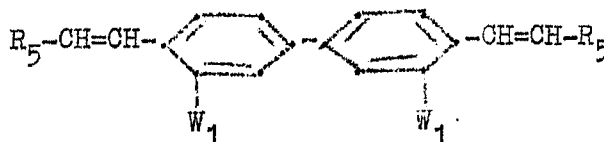
372656



en la que

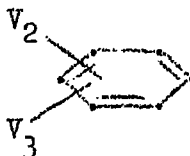
V₆ significa un grupo de ácido sulfónico, sus sales o sus amidas.

5. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican compuestos de la fórmula



en la que

10. R₅ significa un radical naftílico o el radical



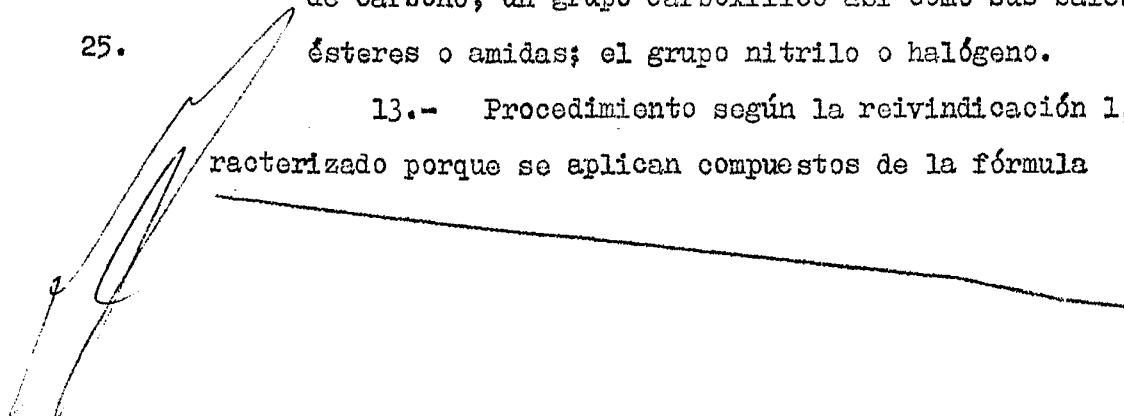
(donde

15. V₂ representa hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 18 átomos de carbono, un grupo alcoílico con 1 a 12 átomos de carbono, halógeno o un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; y

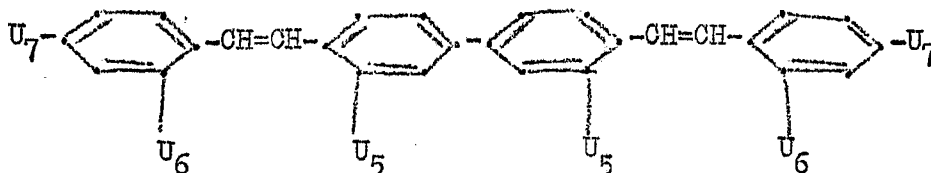
20. V₃ representa hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono); y

25. W₁ significa un grupo de ácido sulfónico, así como sus sales, ésteres o amidas; un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono; un grupo alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono; un grupo carboxílico así como sus sales, ésteres o amidas; el grupo nitrilo o halógeno.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican compuestos de la fórmula



37 8656



5.

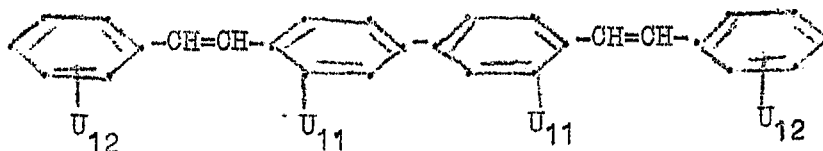
en la que uno de los símbolos

U₅, U₆ y U₇ significa un grupo de ácido sulfónico o carboxílico (eventualmente, degradado en la función) o un grupo nitrilo; mientras los otros dos símbolos significan átomos de hidrógeno.

10.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplican compuestos de la fórmula

15.



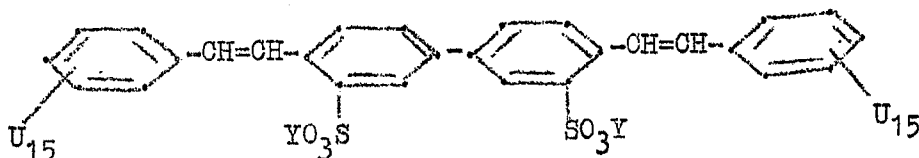
en la que uno de los símbolos

U₁₁ y U₁₂ significa un grupo de ácido sulfónico, mientras el otro significa un átomo de hidrógeno, un átomo de cloro, un grupo alquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo o un grupo de nitrilo.

20.

15.- Procedimiento según la reivindicación 1,

25. caracterizado porque se aplican compuestos de la fórmula





37 265 6

en la que

- U₁₅ significa un átomo de nitrógeno, un átomo de cloro, un grupo de nitrilo, un grupo de alquilo o alcoxilo con 4 átomos de carbono a lo sumo, un
- 5. grupo fenílico (eventualmente, provisto de grupos de ácido sulfónico), un grupo fenoxílico, un radical bencénico o un grupo de ácido carboxílico (eventualmente, degradado en la función); e
- Y significa un catión.
- 10. 16.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque se utiliza el aclarador óptico en dosis de 0,001 a 2 por ciento en peso, calculado sobre el material orgánico a aclarar ópticamente.
- 15. 17.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2, 4, 7, 9, 10, 13, 14 o 15, caracterizado por prepararse jabones y detergentes que contienen un aclarador óptico del tipo definido en las reivindicaciones antes citadas.
- 20. 18.- Procedimiento, según las reivindicaciones 3, 5, 6, 11 o 12, caracterizado por prepararse jabones y detergentes que contienen un aclarador óptico del tipo definido en las reivindicaciones antes citadas.
- 19.- Procedimiento para el aclarado óptico de materiales orgánicos.
- 25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 77 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 de Abril 1970

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Modelo: JOSE F. NIETO

MLA.