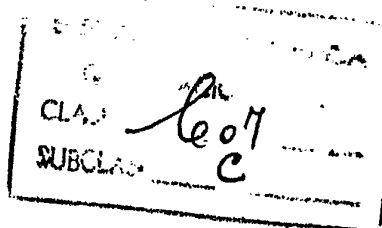


375  
CAS 6786/E/V



380393



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

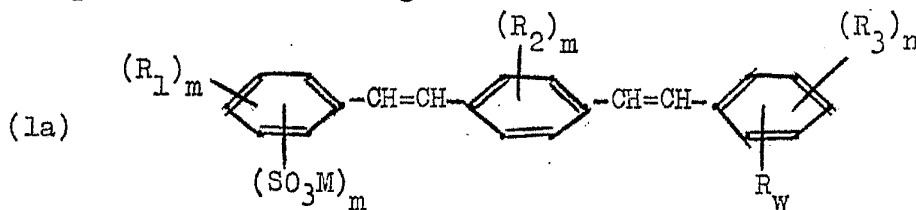
por "PROCEDIMIENTO PARA LA ACLARACION OPTICA DE MATERIALES ORGANICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos derivados mono-sulfónicos del 1,4-diésterilbenceno substituidos asimétricamente, a su preparación y a su empleo como aclaradores ópticos para materiales orgánicos.

5. Estos nuevos derivados di-ésterilbencénicos corresponden a la fórmula general





380393

en la que

- $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y significan hidrógeno, cloro o flúor, alquilo inferior o alcoxilo inferior;
5.  $R_w$  designa hidrógeno, el grupo ciano o un grupo carboxílico (eventualmente, degradado funcionalmente);
- $M$  significa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica;
10.  $m$  significa los números 1 ó 2;  
y  
 $n$  significa los números 1, 2 ó 3,  
a condición de que:
15. I) uno a lo menos de los sustituyentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_w$  sea diferente de hidrógeno;  
y  
II) en el caso de que  $R_w$  sea diferente de hidrógeno, el coeficiente  $n$  no sea superior a 2.
- 20.

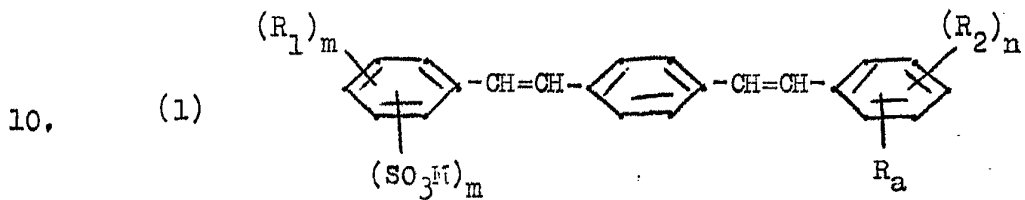
Se han descrito ya gran número de derivados del 1,4-diestirilbenceno, pero en general presentan estructura simétrica respecto al grupo fenilénico central.

25. También se ha señalado el hecho de que los compuestos de este tipo pueden hallar empleo como aclarado-



res ópticos a causa de su comportamiento fluorescente.

Ahora se ha descubierto que entre este tipo general de compuestos existe un grupo específico y estrechamente limitado de compuestos que, comparados con compuestos semejantes o afines, se distinguen por sorprendentes y ventajosas propiedades de aclaración óptica. Este nuevo grupo de compuestos corresponde a la fórmula general



en la que

15.  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y significan hidrógeno, cloro o flúor o grupos de alquilo inferior o alcoxi inferior;

$R_a$  significa hidrógeno, el grupo ciano o un grupo carboxílico, sus sales, sus ésteres o sus amidas;

20.  $M$  significa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica;

$m$  significa los números 1 ó 2;

y

$n$  significa los números 1, 2 ó 3,

a condición de que:



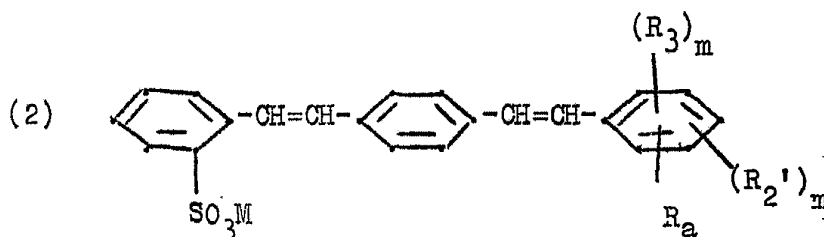
# 380393

II) en el caso de que  $R_a$  sea diferente de hidrógeno,  $R_2$  represente hidrógeno.

Desde el punto de vista del interés práctico cabe señalar los subgrupos siguientes de compuestos de la fórmula (1):

5.

a) compuestos que corresponden a la fórmula



10. en la que

$R_a$  denota hidrógeno, un grupo ciano situado en las posiciones 2 ó 3 o un grupo carboxílico, sus sales, sus ésteres o sus amidas;

15.

$R_2'$  significa hidrógeno, cloro, flúor o un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono;

$R_3$  significa hidrógeno o un grupo alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono, situado en las posiciones 2 y/o 3;

20.

$M$  significa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica;

y

$m$  significa los números 1 ó 2;

- 5 -  
380393

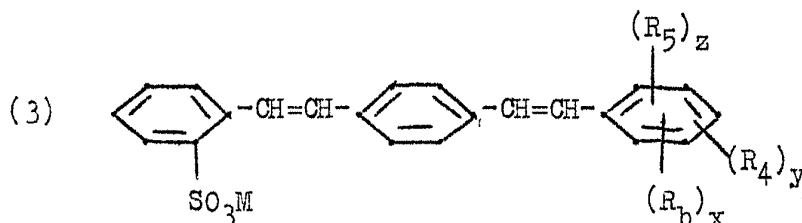


a condición de que:

- 5.
- 1) uno a lo menos de los sustituyentes es distinto de hidrógeno;
  - 2) en el caso de que  $R_a$  sea distinto de hidrógeno, los símbolos  $R_2'$  y  $R_3$  representen hidrógeno; y
  - 3) el número total de los sustituyentes distintos de hidrógeno no sea superior a 3.

b) Compuestos de la fórmula

10.



en la que

15.

$R_b$  significa un grupo ciano situado en las posiciones 2 ó 3;

$R_4$  significa cloro o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;

$R_5$  significa un grupo alcoílico con 1 a 4 átomos de carbono, situado en las posiciones

20.

2 y/o 3;

$x$  representa 0 ó 1;

$y$  representa 0, 1 ó 2;

$z$  representa 0, 1 ó 2;

380393



y

para la suma de estos coeficientes se cumple una de las dos condiciones siguientes:

$$x + y + z = 1 \quad \text{y} \quad y + z = 2$$

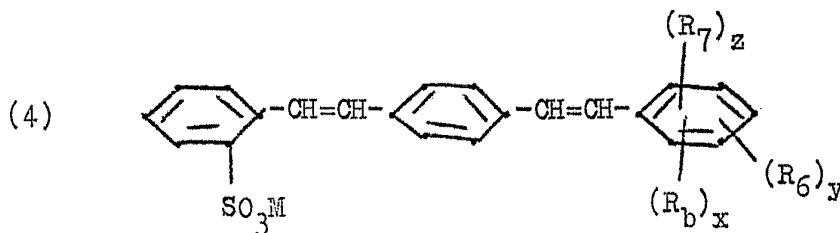
5.

además de que

M denota un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica. La condición ( $y + z = 2$ ) debe entenderse aquí de modo que al mismo tiempo sea  $\underline{X} = 0$ .

10.

c) Primordial importancia tienen en el marco de esta fórmula los compuestos con número bajo de átomos de carbono en los substituyentes, o sea los compuestos de la fórmula



15.

en la que

$\text{R}_b$  significa un grupo ciano situado en las posiciones 2 ó 3;

$\text{R}_6$  significa cloro o un grupo metílico;

20.

$\text{R}_7$  significa un grupo metoxílico situado en las posiciones 2 y/o 3;

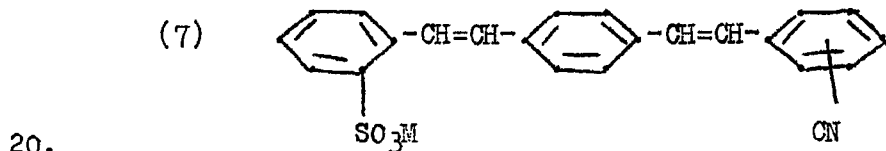
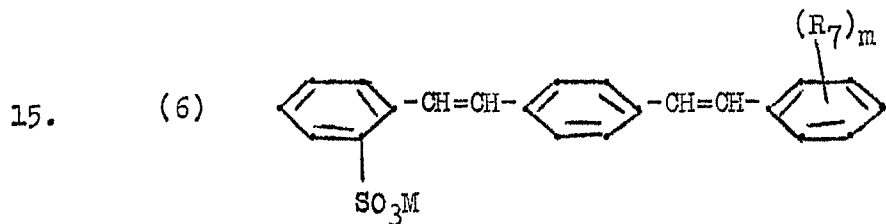
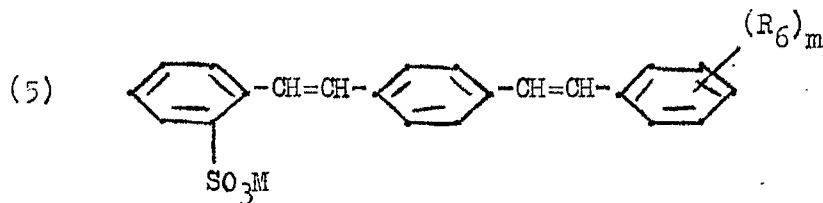
380393



y por lo demás se cumplen para  $\underline{x}$ ,  $\underline{y}$ ,  $\underline{z}$  y  $M$  las condiciones indicadas en la fórmula (3).

- De los compuestos de las fórmulas anteriores (3) o (4) se prefieren, en los casos de disubstitución por  $R_4$  y/o  $R_5$  y respectivamente  $R_6$  y/o  $R_7$ , los tipos en los que está ocupada a lo sumo una de las posiciones orto (respecto del enlace del núcleo R-sustituído al resto de la molécula).

- Por último, merecen especial interés aplicativo los compuestos de las fórmulas siguientes:



380393



En estas fórmulas:

$R_6$  significa cloro o un grupo metílico;

$R_7$  significa un grupo metoxílico;

$\underline{m}$  significa los números 1 ó 2;

5.

y

$M$  significa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica.

Los derivados diestirilbencénicos de la fórmula (1) y de las fórmulas subordinadas pueden prepararse

10. de manera análoga a la de los métodos ya conocidos. En general, se procede haciendo reaccionar alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula

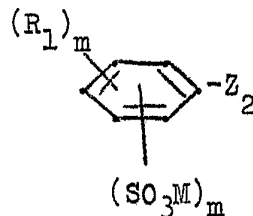
(8)



15.

con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un compuesto de la fórmula

(9)

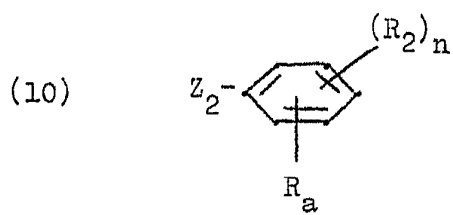


20.

y alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula

6473

380393



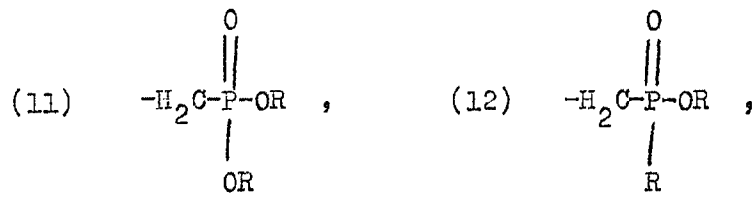
en cuyas fórmulas

5. M, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>a</sub>, m y n tienen el mismo significado que antes

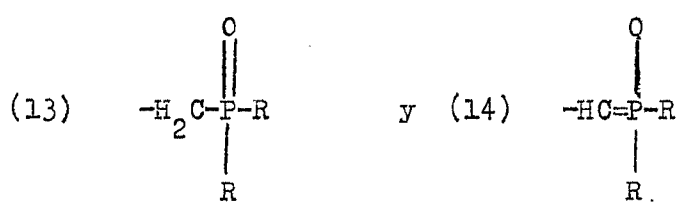
y uno de los símbolos

Z<sub>1</sub> y Z<sub>2</sub> significa un grupo -CHO', mientras el otro significa una de las agrupaciones de las

10. fórmulas



15.



en las que

R significa un radical alquílico (con eventual substitución ulterior), arílico, cicloalquí-

20.

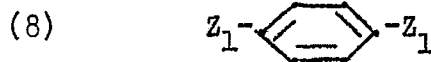
380393



lico o aralquílico,

y aislando de la mezcla reaccional el producto final de la fórmula indicada al principio, valiéndose de la solubilidad de este producto en el agua.

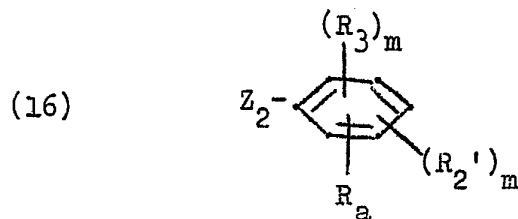
5. De manera enteramente igual pueden prepararse los compuestos de la fórmula (2), haciendo reaccionar de la misma manera alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula



10. con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un compuesto de la fórmula



15. y alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula



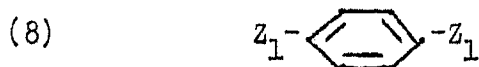
20. en cuyas fórmulas



380393

M, R<sub>2</sub>', R<sub>3</sub>, R<sub>a</sub> y m tienen el significado que ya se ha expuesto.

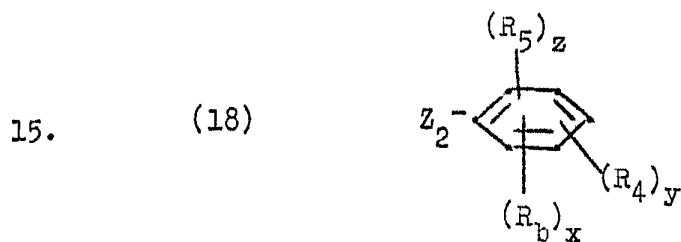
De manera completamente análoga se obtienen los compuestos de la fórmula (3), haciendo reaccionar alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula



con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un compuesto de la fórmula



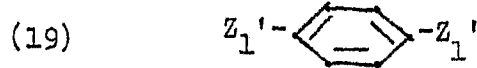
y alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula



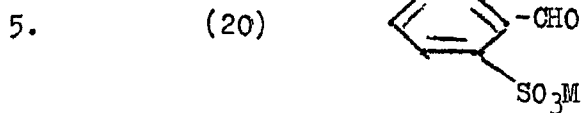
o bien

haciendo reaccionar alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula

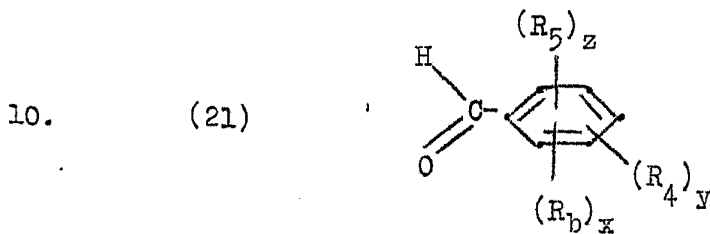
380393



con 1 equivalente molar, aproximadamente, de un compuesto de la fórmula

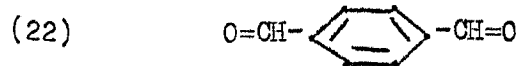


y alrededor de 1 equivalente molar de un compuesto de la fórmula



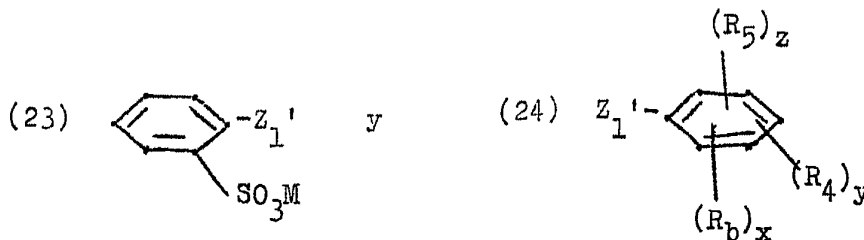
con tal de que se observen las condiciones indicadas antes para la reacción.

15. En consecuencia, se puede hacer reaccionar, por ejemplo, aldehído tereftálico



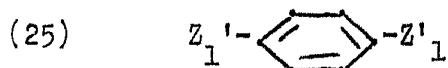
con compuestos monofuncionales de las fórmulas

380393



o bien

5. monoaldehdos de las fórmulas (20) y (21) con compuestos bifuncionales de la fórmula



en cuyas fórmulas

10. M, R\_b, R\_4, R\_5, x, y y z tienen el significado que ya se ha expuesto,

mientras que

Z'\_1 significa uno de los substituyentes fosforos de las fórmulas (11), (12), (13) o

15. (14).

Los compuestos de fósforo de las fórmulas (23), (24) y (25) necesarios aquí como materias de partida se obtienen de manera ya conocida, haciendo reaccionar compuestos halogenmetílicos (de preferencia, clorometílico o bromometílicos) de la fórmula

20.



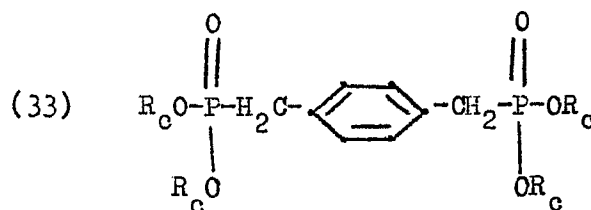


380393

mientras que los radicales R ligados directamente a fósforo son, en cambio, preferentemente radicales arílicos, como los radicales bencénicos.

5. Los compuestos de fósforo de la fórmula (13) pueden obtenerse también por reacción de compuestos halo metílicos (de preferencia, clorometílicos o bromometílicos) de las fórmulas (26), (27) o (28) con p-clorodifenilfosfina y reacción consecutiva con un alcohol de la fórmula R-OH (donde R tiene el significado que ya se ha definido antes), por ejemplo con metanol o, respectivamente, con agua.
- 10.

15. Una variante de particular importancia práctica consiste en emplear, en calidad de componentes fenilénicos de la fórmula (8), los que corresponden a la fórmula



- en la que
20.  $\text{R}_c$  significa un grupo alquílico con 1 a 6 átomos de carbono.

El procedimiento de preparación se lleva a cabo con ventaja en disolventes indiferentes. A título de

380393



- ejemplos de ellos, cabe señalar los hidrocarburos (como el tolueno y el xileno) o los alcoholes (como el metanol, el etanol, el isopropanol o el butanol), los glicoles, los éteres glicólicos (como el 2-metoxietanol, los hexanoles, el ciclohexanol y el ciclooctanol) y los éteres (como el éter diisopropílico, el tetrahidrofurano y el dioxano), lo mismo que el sulfóxido de dimetilo, la formamida y la N-metilpirrolidona. Especialmente aptos son los disolventes orgánicos polares, como la dimetilformamida y el sulfóxido de dimetilo. Algunas de las reacciones pueden efectuarse también en solución acuosa.
- 5.
- 10.

La temperatura con que se realiza la reacción puede variar dentro de amplios límites. Está determinada:

- 15.
- a) por la estabilidad del disolvente empleado respecto a los componentes de la reacción, y en particular respecto a los compuestos alcalinos fuertemente básicos;
- b) por la reactividad de los componentes de la condensación; y
- 20.
- c) por la actividad de la combinación disolventebase como agente de condensación.

- En la práctica, entran aquí en cuenta por lo general temperaturas entre unos 10 y 100° C, en particular cuando se emplean como disolventes la dimetilformamida o el sulfóxido de dimetilo. La gama preferida
- 25.

380393



de temperatura abarca de 20 a 60° C. Sin embargo, en ciertas circunstancias pueden usarse también temperaturas más altas, cuando esto se desea por motivos de ahorro de tiempo o cuando debe utilizarse un agente de condensación menos activo, pero en cambio más barato; por lo tanto, fundamentalmente son posibles también temperaturas de reacción en el intervalo de 10 a 180° 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 que contienen 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 buen resultado sulfuros y carbonatos alcalinos, compuestos aril-alcalinos (como, por ejemplo, fenil-litio) o amidas fuertemente básicas (incluidas las bases amónicas, por ejemplo los hidróxidos de trialquilamonio).

Por el procedimiento que se ha descrito antes se obtienen primariamente la mayoría de las veces, a causa de la reacción de concurrencia de los tres componentes de la reacción, mezclas de derivados diestirilbencénicos de la fórmula (1) substituidos asimétricamente y de los dos derivados diestirilbencénicos substituidos simétricamente respectivos. La separación de estos com-

380393



ponentes puede, a causa de su distinto comportamiento de disolución, efectuarse en agua, separando por filtración, el compuesto insoluble en agua. Los compuestos solubles en agua que quedan en el filtrado pueden separarse luego basándose en su distinto nivel de solubilidad en agua.

5. Los nuevos compuestos que se han definido antes muestran en estado de disolución o de división fina, fluorescencia más o menos marcada. Se los puede emplear para la aclaración óptica de los más diversos materiales orgánicos sintéticos, semisintéticos o naturales o de sustancias que contengan tales materiales orgánicos.

10. Cabe citar aquí a título de ejemplo y sin que la sinopsis que sigue implique ninguna limitación al respecto, los grupos siguientes de materiales orgánicos, en cuanto atañe a la aclaración óptica de éstos:

15. I. Materiales orgánicos sintéticos de peso molecular alto:

20. a) Productos de polimerización a base de compuestos orgánicos que contienen a lo menos un enlace doble polimerizable 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 desintegración, encabezamientos de polimerizados o productos obtenidos por modificación de grupos reactivos, por ejemplo: polimerizados a

25.

**380393**

- base de ácidos carboxílicos alfa,beta-insaturados o derivados de tales ácidos carboxílicos, en particular de compuestos acrílicos (como, por ejemplo, ésteres acrílicos, ácido acrílico, acrilonitrilo, amidas acrílicas y sus derivados o sus análogos metacrílicos) o de hidrocarburos olefínicos (como, por ejemplo, etileno, propileno estireno o dienos, además de los llamados "polimerizados ABS"), y polimerizados a base de compuestos de vinilo y de vinilideno (como, por ejemplo, cloruro de vinilo, alcohol vinílico o cloruro de vinilideno).
- 5.
- 10.
- b) Productos de polimerización que son asequibles por abertura del anillo (por ejemplo, poliamidas del tipo de la policaprolactama) y asimismo polímeros que son asequibles tanto por poliadición como por policondensación (como poliésteres o poliacetales).
- 15.
- c) Productos de policondensación o precondensados a base de compuestos bifuncionales o polifuncionales con grupos condensables, sus productos de homocondensación y condensación mixta y asimismo los productos del tratamiento ulterior, como por ejemplo poliésteres, en particular saturados (por ejemplo, poliésteres de ácido tereftálico y etilenglicol) o insaturados (por ejemplo, policondensados de ácido maleico y dialcohol, lo mismo que sus productos de reticulación con monómeros vinílicos yuxtapolimerizables), poliésteres no ramificados y ramificados (también a base de alcoholes de valencia supe-
- 20.
- 25.

380393



rior, como por ejemplo las resinas alquídicas), poliamidas (como el adipato de hexametildiamina), resinas de maleinato, resinas de melamina, sus precondensados y análogos, policarbonatos y siliconas.

5. d) Productos de poliadición, como poliuretanos (reticulados y sin reticular) y resinas epóxicas.

10. II. Materiales orgánicos semisintéticos, como por ejemplo ésteres de celulosa de diverso grado de esterificación (el llamado 2 1/2-acetato y el triacetato) o éteres de celulosa, celulosa regenerada (viscosa y celulosa cuproamoniacal) 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 algodón, lana, lino, seda, resinas naturales para barnices, almidón y caseína.

20. Los materiales orgánicos para aclarar ópticamente pueden hallarse en los más diversos estados de elaboración (materias primas, semifabricados o productos acabados). Por otra 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, piezas de trabajo de diversa índole, recortes, granulados o materias de espuma; en forma de cuerpos de con-
- 25.

380393



- figuración predominantemente bidimensional, como películas, láminas, barnices, revestimientos, impregnaciones y estratificaciones; o en forma de cuerpos de configuración predominantemente unidimensional, como hilos, fibras, copos y alambres. Por otra parte, dichos materiales, aún en estados no moldeados, pueden hallarse en las más diversas formas de división, homogéneas o no homogéneas, como por ejemplo, en forma de polvos, soluciones, emulsiones, dispersiones, látices, pastas o ceras.
- 5.
10. Los materiales fibrosos pueden hallarse, por ejemplo, en forma de filamentos sin fin (estirados o sin estirar), fibras de hebra, copos, cinta de extrusión, filamentos textiles, hilos, torcidos, vellón de fibra, fieltros, guatas y artículos de gloculación, o en forma de tejidos textiles o vendajes textiles, géneros de punto y así mismo como papeles, cartones o masas para papel.
- 15.
20. Los compuestos utilizables según este invento tienen importancia, entre otras cosas, para el tratamiento de materiales orgánicos textiles, particularmente tejidos textiles. Siempre que se hayan de aclarar ópticamente según este invento fibras (las cuales pueden hallarse en forma de fibras de hebra o de filamentos sin fin, de madejas, tejidos, géneros de punto, vellones, substratos floculados o vendajes), ello se realiza con ventaja en medio acuoso en el que los compuestos respectivos se hallen en forma finamente dividida (suspensiones, las
- 25.



380393

llamadas microdispersiones o, eventualmente, soluciones). Si es preciso pueden agregarse durante el tratamiento agentes dispersantes, estabilizadores, humectantes y otros coadyuvantes.

5. En dependencia del tipo de compuesto aclarador que se emplee, puede resultar ventajoso actuar en baño neutro, alcalino o ácido. El tratamiento se realiza de ordinario a temperaturas desde unos 20° hasta 140° C; por ejemplo, a la temperatura de ebullición del baño o
10. alrededor de ella (unos 90° C). Para la refinación según este invento de los substratos textiles entran también en cuenta suspensiones o emulsiones en disolventes orgánicos, como las que son corrientes en la práctica tintórea en la llamada tinción con disolventes (termofijación en fular, procedimiento de extracción en máquinas para teñir).
- 15.

20. Los nuevos aclaradores ópticos según este invento pueden además añadirse o incorporarse a los materiales antes de la deformación de éstos o durante su deformación. Así, por ejemplo, en la preparación de películas, láminas (por ejemplo, introducción en la laminación de cloruro de polivinilo en caliente) o cuerpos moldeados, se los puede añadir a la masa de prensa o a la masa para fundición inyectada.

25. Siempre que la deformación de los materiales orgánicos totalmente sintéticos o semisintéticos se efectúe

380393



por el procedimiento de hilatura o pasando por masas para hilar, los aclaradores ópticos pueden aplicarse por los procedimientos siguientes:

5. - adición a las sustancias de partida (por ejemplo, monómeros) o a productos intermedios (por ejemplo, precondensados y prepolímeros), es decir, antes de la polimerización, la policondensación o la poliadición o durante ellas,
10. - espolvoreo sobre recortes de polimerizado o sobre granulados para masas de hilar,
- tinción en baño de recortes de polimerizado o de granulados para masas de hilar,
- adición dosificada a fusiones para hilar o soluciones para hilar,
15. - aplicación a cable revestido, antes del estiramiento.

Los nuevos aclaradores ópticos según este invento pueden utilizarse también, por ejemplo, en las formas de empleo siguientes:

20. a) En mezcla con colorantes (matización) o pigmentos (pigmentos colorantes o en particular, por ejemplo, pigmentos blancos) o como adición a baños tintóreos, pastas para estampar, pastas para mordentar o pastas de reserva. También para el tratamiento ulterior de tinturas,

380393



estampados o estampados por corrosión.

b) En mezcla con los llamados "carriers", con humectantes, suavizadores, imbibidores, antioxidantes, antiác-  
5. (blanqueadores de clorito y aditivos para baños de blan-  
queo).

c) En mezcla con reticuladores y aprestantes (por  
ejemplo, almidón o aprestos sintéticos), lo mismo que  
10. en combinación con los más diversos procedimientos de re-  
finación textil, en particular aprestos de resina sinté-  
tica (por ejemplo, aprestos contra el arrugamiento, como  
"wash-and-wear", "permanent-press" y "no-iron"); aprestos  
ignífugos, aprestos suavizadores del tacto, aprestos  
desprendedores de la suciedad ("anti-soiling"), aprestos  
15. antiestáticos o aprestos antimicrobianos.

d) Incorporación de los aclaradores ópticos a mate-  
riales de soporte poliméricos (productos de polimeriza-  
ción, policondensación o poliadición) en forma disuelta  
o dispersa, para usar, por ejemplo, en agentes de estra-  
20. tificación, agentes de impregnación o aglutinantes (solu-  
ciones, dispersiones y emulsiones) para géneros textiles,  
vellón, papel y cuero.

e) Como aditamentos a las llamadas "master batches".

f) Como aditamentos a los más diversos productos in-  
25. dustriales, con el fin de hacerlos aptos para el mercado



380393

(por ejemplo, mejora del aspecto de los jabones, los detergentes, los pigmentos, etcétera).

g) En combinación con otras sustancias de acción aclaradora óptica.

5. h) En preparaciones para baños de hilatura, es decir, como aditamentos en baños para hilar, como los que se usan para mejorar la capacidad de deslizamiento en la elaboración ulterior de las fibras sintéticas, o en un baño especial antes de la esterificación de las fibras.

10. i) Como escintiladores para diversos fines del arte fotográfico, como, por ejemplo, para reproducción electrofotográfica o para sobresensibilización.

15. Si el proceso de aclaración se combina con métodos de tratamiento textil o de refinación, el tratamiento combinado puede realizarse en muchos casos más ventajosamente valiéndose de preparados con la estabilidad pertinente que contengan los compuestos de aclaración óptica en concentración tal que se logre el efecto aclarador deseado.

20. En ciertos casos, la plena acción de los aclaradores se suscita por medio de un tratamiento ulterior. Este puede consistir, por ejemplo, en un tratamiento químico (por ejemplo, con ácido), un tratamiento térmico (por ejemplo, con calor) o un tratamiento combinado químico-térmico. Así, por ejemplo, en la aclaración óptica de



380393

- una serie de substratos de fibra (por ejemplo, de fibras de poliéster) con los aclaradores de este invento, se procede de conveniencia a impregnar estas fibras con las dispersiones (eventualmente también soluciones) acuosas de los aclaradores, a temperaturas por debajo de 75° C (por ejemplo, a la temperatura del ambiente) y a someterlas a un tratamiento de calor seco a temperaturas por encima de 100° C, para lo cual se recomienda en general que previamente se seque todavía el material de fibra a temperatura moderadamente alta (por ejemplo, desde 60° C a lo menos hasta unos 130° C). El tratamiento térmico en estado seco se efectúa entonces ventajosamente a temperaturas entre 120 y 225° C, por ejemplo mediante calentamiento en una cámara secadora, mediante planchado en el intervalo de temperatura que se ha indicado o también mediante tratamiento con vapor de agua seco recalentado. El secado y el tratamiento de calor seco pueden efectuarse también inmediatamente uno tras otro o juntarse en una sola operación.
- 5.
- 10.
- 15.
20. La cantidad de los nuevos aclaradores ópticos que cabe emplear según este invento, en relación 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 0,0001 % en peso, puede conseguirse un efecto manifiesto y persistente.
25. Pero también pueden emplearse cantidades hasta un 0,8 % en peso y, eventualmente, hasta un 2% en peso. Para la

380393



mayoría de las necesidades prácticas, interesan preferentemente cantidades entre 0,0005 y 0,5 % en peso.

- Los nuevos aclaradores ópticos sirven también especialmente como aditamentos para los baños de lavado o los detergentes industriales y domésticos, a los que pueden añadirse de diversa manera. A los baños de lavado se añaden convenientemente en forma de sus soluciones en agua o en disolventes orgánicos, o también en división fina, como dispersiones acuosas. A los detergentes domésticos o industriales se añaden ventajosamente en cualquier fase del proceso de fabricación de los detergentes; por ejemplo a la llamada "lechada", antes de la pulverización del polvo detergente o en la preparación de combinaciones líquidas de detergente. La adición puede efectuarse tanto en forma de una solución o dispersión en agua u otros disolventes como sin agente auxiliar, en forma de polvo aclarador seco. Por ejemplo, se pueden mezclar, amasar o moler los aclaradores con las sustancias de actividad detergente e incorporarlos así al polvo detergente listo. Pero también se los puede rociar sobre el detergente listo disueltos o dispersos previamente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En calidad de detergentes entran en cuenta las mezclas conocidas de sustancias de actividad detergente, como por ejemplo jabones en forma de recortes y polvo, sintéticos, sales solubles de semiésteres de ácido sulfó-
- 25.

380393



- nico y alcoholes grasos superiores, ácidos arilsulfónicos superiores y/o alquil-plurisubstituidos, ésteres sulfo-carboxílicos de alcoholes medianos a superiores, acilaminoalquil- o -aminoarilglicerinosulfonatos de ácido graso,
5. ésteres fosfóricos de alcoholes grasos, etcétera. En cantidad de materias estructurales (las llamadas "builders") entran en cuenta, por ejemplo, los polifosfatos y polimetafosfatos alcalinos, los pirofosfatos alcalinos, las sales alcalinas de la carboximetilcelulosa y otros "inhi-
10. bidores de la redepositación de suciedad", los silicatos alcalinos, los carbonatos alcalinos, los boratos alcalinos, los perboratos alcalinos, el ácido nitriltriacético, el ácido etilendiaminotetraacético y estabilizadores de la espuma como las alcanolamidas de ácidos grasos superiores.
15. En los detergentes pueden además estar contenidos, por ejemplo: agentes antiestáticos, agentes reengrasadores para la protección de la piel, como la lanolina, y asimismo enzimas, agentes antimicrobianos, perfumes y colorantes.
20. Los nuevos aclaradores ópticos tienen la ventaja especial de ser eficaces aún en presencia de desprenderos de cloro activo, como el hipoclorito, y de poderse emplear, sin merma importante de los efectos, en baños de lavado con detergentes no ionógenos (por ejemplo, éteres alquilfenolpoliglicólicos).
- 25.

Los compuestos de este invento se añaden en canti-



380393

5. dades de 0,005 a 1 % o más respecto al peso del detergente listo, líquido o pulverulento. Los baños de lavado que contienen las cantidades indicadas de los aclaradores ópticos aquí reivindicados confieren en el lavado a los géneros textiles de fibras de celulosa, fibras de poliamida, fibras de celulosa muy refinadas, fibras de poliéster, lana, etcétera, un aspecto brillante a la luz del día.

10. El tratamiento de lavado se efectúa, por ejemplo así:

15. Los géneros textiles en cuestión se tratan durante 1 a 30 minutos, a temperatura de 20 a 100° C, en un baño de lavado que contiene 1 a 10 g/kg de un detergente compuesto, estructurado, y 0,05 a 1 % (respecto al peso del detergente) de los aclaradores aquí reivindicados. La relación de líquido puede ser de 1:3 a 1:50. Después del lavado, se enjuaga y se seca como de costumbre. El baño de lavado puede contener, como aditamento para blanqueo, 0,2 g/l de cloro activo (por ejemplo, en forma de hipoclorito) o 0,1 a 2 g/l de perborato sódico.

25. En el cuadro del invento que aquí se expone es también posible sin más (según las exigencias especiales de la técnica de empleo) utilizar para fines de aclaración óptica los nuevos compuestos descritos en mezcla con los compuestos correspondientes de estructura simétrica obtenibles de la reacción concurrente de la fabri-

380393



5. cación. Esto significa que en la práctica aplicatoria (según la finalidad de empleo) pueden también renunciarse a separar los productos de reacción concurrentes. En ocasiones puede separarse el compuesto simétrico, insoluble en agua, mientras los compuestos solubles en agua se utilizan en mezcla para fines de aclaración óptica.

10. En los ejemplos que siguen, mientras no se advierta otra cosa, las partes son siempre partes en peso y los porcentajes son siempre porcentajes en peso. Los puntos de fusión y de ebullición están, mientras no se advierta otra cosa, sin corregir.

Ejemplo 1

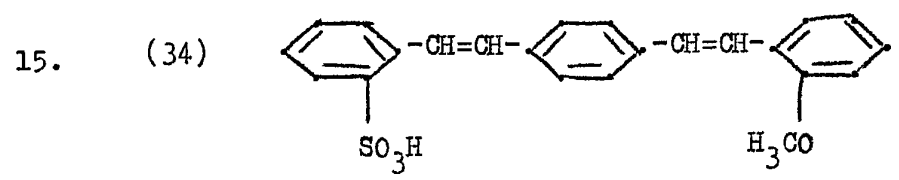
15. Después de expulsar el aire por medio de nitrógeno, se añade en el curso de unos 15 minutos a una suspensión bien agitada de 24,5 g de hidróxido potásico en polvo (al 91 % aproximadamente) en 200 cc de dimetilformamida anhidra una mezcla de 18,9 g de 1,4-bis-(dietoxifosfonometil)-benceno, 6,8 g de aldehído 2-metoxibenzoico y 10,5 g de sal sódica del ácido benzaldehído-
20. 2-sulfónico (al 98 % aproximadamente), con lo cual la temperatura se remonta hasta unos 40° C. Se prosigue la agitación por 2 horas todavía, a temperatura de 40 a 45° C, se vierte la mezcla reaccional en 1,5 litros de
25. agua destilada a unos 70° C, se añaden luego alrededor de 500 g de hielo, se ajusta el pH de la solución a 7



380393

- aproximadamente, por adición de ácido clorhídrico al 37 %, se separa por succión el producto cristalizado, se le lava con una solución de cloruro sódico al 17 % aproximadamente, y se seca en vacío a unos 100° C. Se hierve el producto en 500 cc de dimetilformamida y se clarifica por filtración. Se trata la solución límpida con 100 cc de agua destilada, se la enfría y se la vuelve a clarificar por filtración. Se añaden al filtrado 2,2 litros de agua destilada, se calienta hasta 50° C, se trata con 46 g de cloruro sódico, se enfría, se separa por succión el producto que ha cristalizado y se le seca en vacío a unos 100° C.

Rendimiento: 2,7 g de la sal sódicopotasica del ácido sulfónico de la fórmula



Ejemplo 2

- Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero empleando 49,2 g de hidróxido potásico en polvo (al 91 % aproximadamente) en 200 cc de dimetilformamida anhidra y una mezcla de 37,8 g de 1,4-bis-(dietoxifosfometil)-benceno, 16,6 g de aldehido 2,3-dimetoxibenzoil-

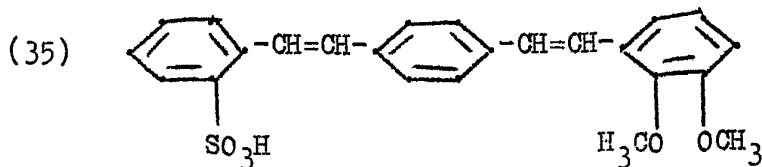
380393



co y 21,2 g de sal sódica del ácido benzaldehído-2-sulfónico (al 98 % aproximadamente) en 100 cc de dimetilformamida anhidra. La elaboración final se efectúa de la manera siguiente:

5. Se vierte la mezcla reaccional en unos 2 litros de agua destilada a unos 70° C, se añaden 300 g de cloruro sódico y alrededor de 1 kg de hielo, se separa por succión el producto cristalizado y se le lava con solución de cloruro sódico al 17 % aproximadamente. Se hierve en 800 cc de agua destilada la torta del filtro de succión, se filtra por medio de un filtro de succión a presión, se enfría el filtrado limpio y se separa por succión el producto cristalizado. Se recristaliza la torta del filtro en unos 100 cc de etanol y se seca a unos 100° C, en vacío.

Rendimiento: 2,5 g de la sal sódicopotásica del ácido sulfónico de la fórmula





# 380393

## Ejemplo 3

Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 2, pero empleando, en vez de 16,6 g de aldehído 2,3-dimetoxibenzoico, 14,0 g de aldehído p-clorobenzoico. La elaboración final de la mezcla reaccional bruta se efectúa así:

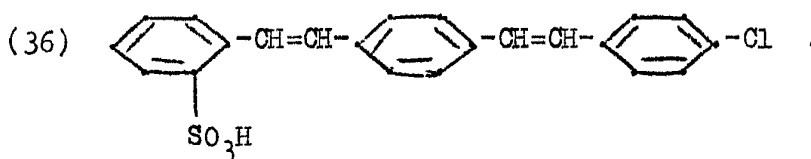
5.

Se hierve la torta del filtro de succión en una mezcla de 750 cc de agua destilada y 750 cc de dimetilformamida, se clarifica filtrando por medio de un filtro de succión a presión, se trata el filtrado límpido con 750 cc de agua destilada y 75 g de cloruro sódico y se enfría. Se separa por succión el producto que ha cristalizado, se le recrystaliza en unos 600 cc de etanol y se le seca en vacío a unos 100° C.

10.

Rendimiento: 3,3 g de sal sódicopotásica del ácido sulfónico de la fórmula

15.

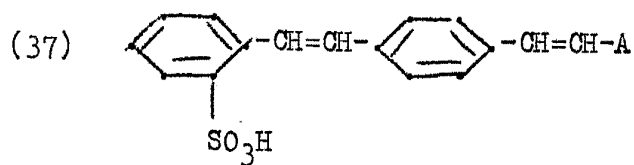


20.

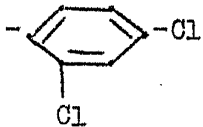
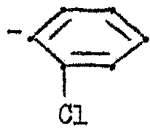
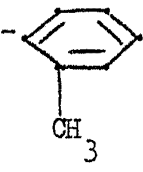

De manera semejante a la descrita en los ejemplos anteriores pueden sintetizarse en forma de sus sales sódicas o potásicas (en forma de polvos de color amarillo claro) los compuestos de la fórmula



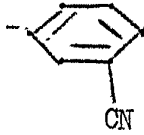
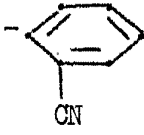
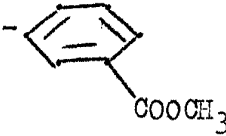
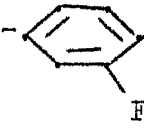
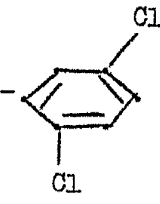
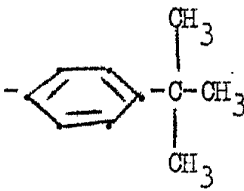
380393

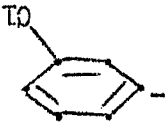
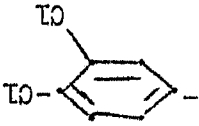
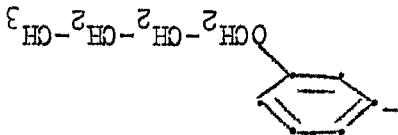
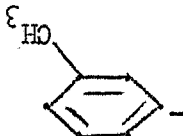
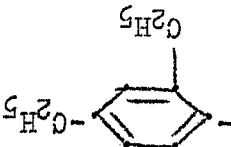
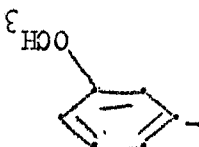


que se reseñan en la tabla que sigue.

5.	Nº	-A
38		
10.	39	
40		
15.	41	

**380393**

N <sup>o</sup>	-A
42	
5. 43	
44	
10. 45	
46	
15. 47	

53	
52	
51	
50	
49	
48	
№	-A

15.

10.

5.

380393





# 380393

Empleando metilato sódico en lugar de hidróxi-  
do potásico en polvo, se obtienen las sales sódicas res-  
pectivas. Igualmente, en lugar de 1,4-bis-(dietoxifosfo-  
nometil)-benceno puede emplearse la cantidad equivalen-  
te de 1,4-bis-(dimetoxi-fosfonometil)-benceno. Por úl-  
timo, en lugar de dimetilformamida puede emplearse tam-  
bién como disolvente el sulfóxido de dimetilo.

### Ejemplo 4

En un baño calentado a 50° C, que contiene por  
litro los aditivos siguientes:

- 0,004 a 0,016 g del aclarador de la fórmula (35),  
(36), (38), (39), (40) o (41)
- 0,25 g de cloro activo (lejía de Javel) y
- 4 g de un polvo detergente de esta compo-  
sición:
- 15,00 % de sulfonato de dodecilbenceno
- 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
- 0,24 % de ácido etilendiaminotetraacé-  
tico,
- 25. se lava durante 15 minutos tejido de algodón blanqueado,

380393



5. en la relación de líquido de 1:20. El tejido de algodón no se introduce aquí en el baño, calentado a 50° C, hasta pasados 15 minutos de la preparación de éste. Después de enjuagar y secar, el tejido presenta buen efecto de aclaración, con buena solidez a los ácidos, a la luz y al cloro.

Se llega igualmente a un buen efecto de aclaración si se efectúa la operación de lavado de la misma manera durante 15 minutos y a 25° C.

10. El polvo detergente de la composición que se ha indicado antes puede contener también los aclaradores de las fórmulas que ya se han reseñado, incorporados directamente.

Ejemplo 5

15. En un baño calentado a 50° C que contiene por litro los aditivos siguientes:

0,004 a 0,016 g del aclarador de las fórmulas  
(34), (35), (36), (38), (40) o (41)

0,25 g de cloro activo (lejía de Javel) y

20. 4 g de un polvo detergente de esta composición:

15,00 % de sulfonato de dodecibenceno

10,00 % de sulfonato sódico de laurilo

40,00 % de tripolifosfato sódico

25,75 % de sulfato sódico anhidro

25. 7,00 % de metasilicato sódico



**380393**

2,00 % de carboximetilcelulosa y  
0,25 % de ácido etilendiaminotetraacético

- se lava durante 15 minutos un tejido de fibra de poliamida (Perlon-Helanca), en la relación de líquido de 1:20. El tejido de fibra de poliamida no se introduce en el baño de lavado, calentado a 50<sup>o</sup> C, hasta 15 minutos después de la preparación de éste. Después de enjuagar y secar, el tejido presenta buen efecto de aclaración, con buena solidez a la luz.
- 5.
- 10.

Se llega igualmente a un buen efecto de aclaración si se efectúa la operación de lavado de la misma manera pero a 25<sup>o</sup> C.

- El polvo de lavado de la composición que se ha indicado antes puede contener también los aclaradores de las fórmulas ya reseñadas, incorporados directamente.
- 15.
- 20.

Ejemplo 6

- En un baño que contiene (respecto al peso de materia) 0,1 % de uno de los aclaradores de las fórmulas (35), (36), (38), (40) y (41), 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 introduce un tejido de fibra de poliamida (Perlon), en la relación de líquido de 1:40 y a 60<sup>o</sup> C. Se calienta en el curso de 30 minutos.
- 25.

380393



5. tos hasta la temperatura de ebullición y se mantiene ésta por 30 minutos más. Después de enjuagar y secar, se obtiene un buen efecto de aclaración. Si en lugar del tejido de poliamida-6 se emplea un tejido de poliamida-66 (nilón), se llega a efectos de aclaración semejantes.

Por último, puede actuarse también en condiciones de alta temperatura, por ejemplo a 130° C durante 30 minutos. Para este tipo de aplicación se recomienda añadir al baño 3 g de hidrosulfito por litro.

10.

Ejemplo 7

15. En un recipiente giratorio se mezclan durante 12 horas 10 000 g de una poliamida en forma de recortes, hecha de manera conocida a base de adipato de hexametilen-diamina, con 30 g de dióxido de titanio (modificación rutilo) y 5 g de uno de los compuestos de las fórmulas (34), (35), (36), (38), (39), (40) o (41). Los recortes así tratados se funden en una caldera caldeada a temperatura de 300 a 310° C con aceite o vapor de difenilo, después de expulsar de ella por medio de vapor de agua el oxígeno del aire, y se agita durante media hora. A continuación se exprime la fusión por una boquilla de hilar, bajo presión de 5 atmósferas de nitrógeno, y se arrolla en una devanadera el filamento así hilado, enfriado. Los hilos resultantes muestran buen efecto de aclaración.
- 20.



**380393**

Si en lugar de una poliamida hecha de adipato de hexametilendiamina se emplea una poliamida hecha de epsilon-caprolactama, se llega a resultados igualmente buenos.

5.

Ejemplo 8

En un baño calentado a 50° C, que contiene por litro los aditivos siguientes:

- 0,004 a 0,016 g de un aclarador de las fórmulas (34), (35), (36), (38), (40) o (41) y
10.           4       g       de un polvo detergente de esta composición:
15.                           15,00 % de sulfonato de dodecilbenceno  
                              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  
                              0,25 % de ácido etilendiaminotetraacético,
20.           se lava durante 15 minutos, en la relación de líquido 1:20, un artículo de tejido de algodón, con un apresto sin plancha de resina aminoplástica. Después de enjuagar y secar, el tejido presenta a la luz del día mayor contenido de blancura que el material no tratado.

380393



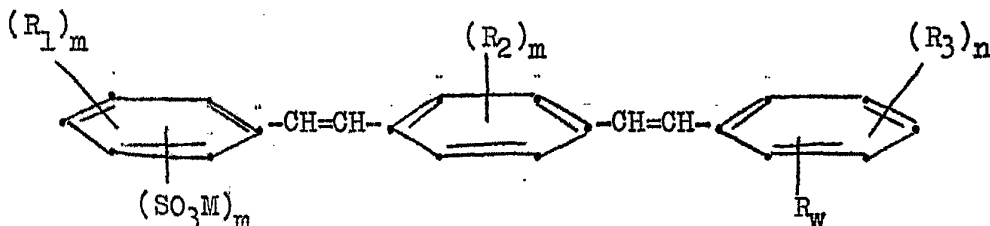
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 8652/69 del 5.6.69 y 6467/70 del 29.4.70.

5.

1. Procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos, caracterizado por combinarse los materiales que se han de aclarar ópticamente en toda su masa superficialmente, con derivados de di-estiril-bencénicos que corresponden a la fórmula

10.



15.

en la que

20.

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y significan hidrógeno, cloro o flúor, alquilo inferior o alcoxilo inferior;

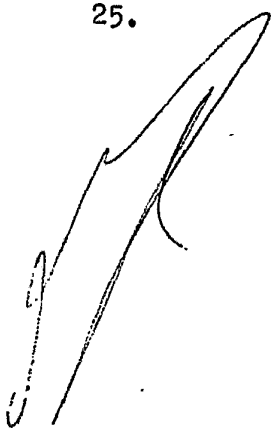
$R_w$  denota hidrógeno, el grupo ciano o un grupo carboxílico (eventualmente, degradado funcionalmente);

25.

$M$  significa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica;

$m$  significa los números 1 ó 2; y

$n$  significa los números 1, 2 ó 3 y



POOR QUALITY

9-8-73

= 43 =



380393

a condición de que:

I) uno a lo menos de los substituyentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_w$  sea diferente de hidrógeno;

y

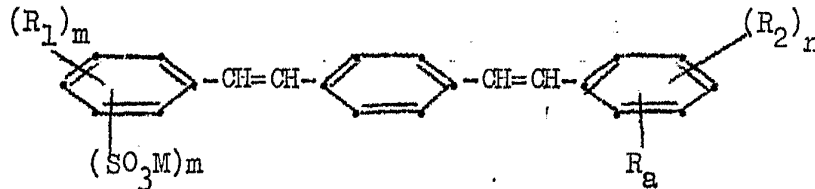
5.

II) en el caso de que  $R_w$  sea diferente de hidrógeno, el coeficiente  $n$  no sea superior a 2.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado por emplearse compuestos que corresponden a la fórmula

10.



15.

en la que

$R_1$  y  $R_2$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y significan hidrógeno, cloro o flúor o grupos de alquilo inferior o alcoxilo inferior;

20.

$R_a$  significa hidrógeno, el grupo ciano o un grupo carboxílico, sus sales, sus ésteres o sus amidas;

$M$  significa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica;

$m$  significa los números 1 ó 2;

y

$n$  significa los números 1, 2 ó 3,

25.



380393

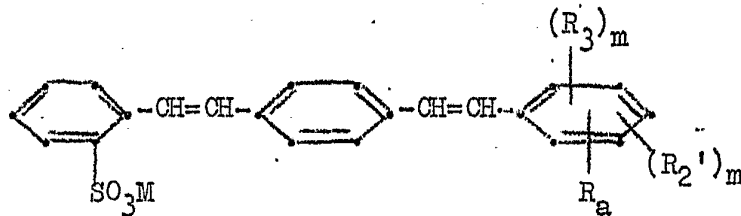
a condición de que:

- I) uno a lo menos de los substituyentes  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_a$  sea diferente de hidrógeno; y
- II) en el caso de que  $R_a$  sea diferente de hidrógeno,  $R_2$  representa hidrógeno.

5.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos que corresponden a la fórmula

10.



15.

en la que

$R_a$  denota hidrógeno, un grupo ciano situado en las posiciones 2 ó 3 o un grupo carboxílico, sus sales, sus ésteros o sus amidas;

$R_2'$  significa hidrógeno, cloro, flúor o un grupo alquílico provisto de 1 a 4 átomos de carbono;

20.

$R_3$  significa hidrógeno o un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono, situado en las posiciones 2 y/o 3;

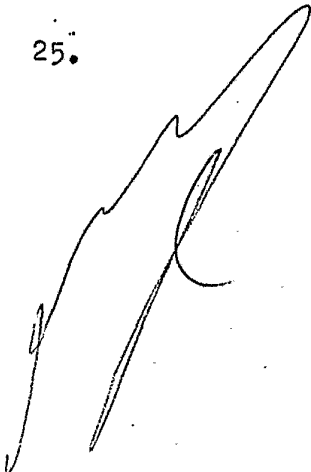
M significa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica;

25.

y

$m$  significa los números 1 ó 2;

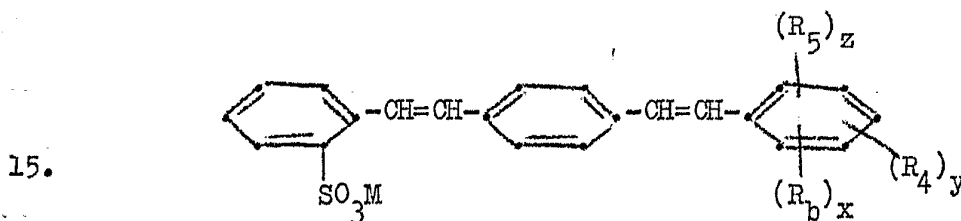
a . condición de que





- 1) uno a lo menos de lso substituyentes sea distinto de hidrógeno;
  - 2) en el caso de que  $R_a$  sea distinto de hidrógeno, los símbolos  $R_2'$  y  $R_3$  representen hidrógeno; y
  - 3) el número total de los substituyentes distintos de hidrógeno no sea superior a 3.
- 5.

4. Procedimiento según la reivindicación 1,  
 10. caracterizado por emplearse compuestos que corresponden a la fórmula



en la que

- $R_b$  significa un grupo ciano situado en las posiciones 2 ó 3;
- 20.  $R_4$  significa cloro o un grupo alquílico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono;
- $R_5$  significa un grupo alcoxílico con 1 a 4 átomos de carbono, situado en las posiciones 2 y/o 3;
- $\underline{x}$  representa 0 ó 1;
- $\underline{y}$  representa 0, 1 ó 2;
- $\underline{z}$  representa 0, 1 ó 2;

25.

y



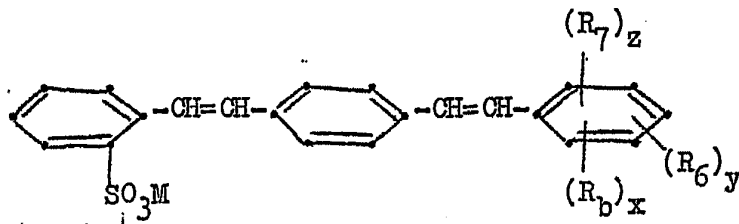
para la suma de estos coeficientes se cumple una de las dos condiciones siguientes:

$$\begin{aligned} x + y + z &= 1 & y \\ y + z &= 2 \end{aligned}$$

5. además de que M denota un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos que corresponden a la fórmula

10.



15.

en la que

- $R_b$  significa un grupo ciano situado en las posiciones 2 ó 3;
- $R_6$  significa cloro o un grupo metílico;
- $R_7$  significa un grupo metoxílico situado en las posiciones 2 y/o 3;
- $x$  representa 0, 1 ó 2;
- $z$  representa 0, 1 ó 2;

20.

y la suma de estos coeficientes cumple una de las condiciones siguientes

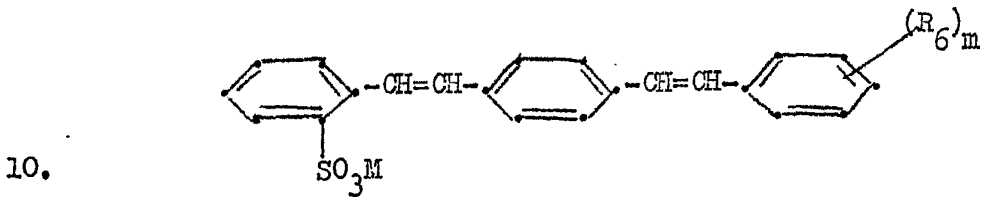
$$\begin{aligned} x + y + z &= 1 & y \\ y + z &= 2 \end{aligned}$$



además de que

M representa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica.

- 5. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos que corresponden a la fórmula



en la que

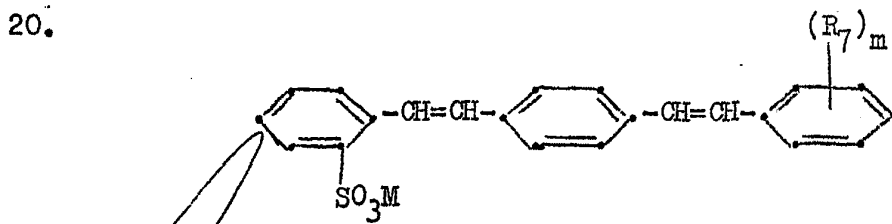
R<sub>6</sub> representa cloro o un grupo metílico;

m significa los números 1 ó 2;

y

- 15. M denota un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica.

- 7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos que corresponden a la fórmula



- 25. en la que



R<sub>7</sub> significa un grupo metoxílico posible en las posiciones 2 y 3;

m representa los números 1 ó 2;

5.

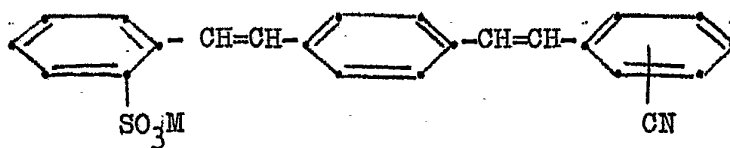
y

M representa un ión de hidrógeno o de sal alcalina, alcalinotérrea, amónica o amínica

10.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse compuestos que corresponden a la fórmula

15.



en la que

20.

el grupo ciano se halla en las posiciones 2 ó 3 y

M denota un ión de hidrógeno o del sal alcalinas, alcalinotérrea, amónica o amínica.

25.

9. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, en el que el agente de lavado contiene, además de los ingredientes usuales para los agentes de lavado, 0,01 a 2% en peso de un derivado di-estirilbencénico.

10. Procedimiento para la aclaración óptica de materiales orgánicos.



380393

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 48 hojas foliadas y esscritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 de Junio de 1970.

P.a. JAIME ISERN

P.P.

Firmado: JOSE F. NIETO

POOR  
QUALITY